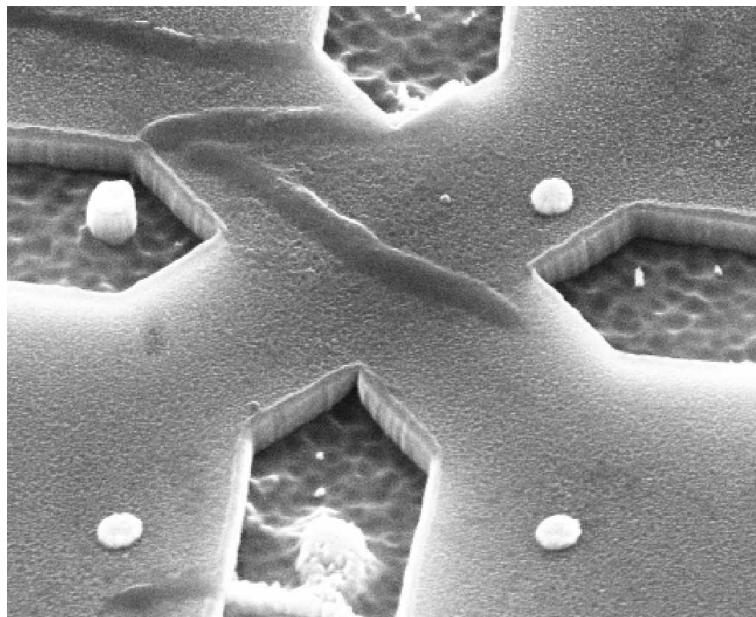


---

# Mikro-Hallmagnetometrie an magnetischen Bakterien

---



## **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät für Physik  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
**Werner Cebulla**  
aus Amberg

Juni 2009



*Dem Andenken meines Vaters gewidmet.*

Promotionsgesuch eingereicht am: 28.06.2009

Die Arbeit wurde angeleitet von: Prof. Dr. Dieter Weiss

<b>Prüfungsausschuss:</b>	Vorsitzender:	Prof. Dr. Thilo Wettig
	Erstgutachter:	Prof. Dr. Dieter Weiss
	Zweitgutachter:	Prof. Dr. Josef Zweck
	Weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Franz Gießibl

Datum des Promotionskolloquiums: 27.10.2010



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Das Magnetfeld der Erde . . . . .	5
2.2	Biomagnetismus . . . . .	11
2.3	Magnetische Bakterien . . . . .	14
2.4	Der Mechanismus der Magnetotaxis . . . . .	18
2.5	Magnetsomen . . . . .	24
2.5.1	Magnetische Besonderheiten von Magnetit . . . . .	27
2.5.2	Grundlegende magnetische Größen und Hysterese . . . . .	31
2.5.3	Magnetische Mikrozustände und Kristallgröße . . . . .	36
2.5.4	Ummagnetisierungsmoden . . . . .	39
2.6	Grundlagen der verwendeten Sensorstruktur . . . . .	49
2.6.1	Mikro-Hallmagnetometrie . . . . .	50
2.6.2	Zweidimensionale Elektronengase . . . . .	52
2.6.3	Das Drudemodell . . . . .	54
2.6.4	Der lokale Hall-Effekt - Transportregime . . . . .	56
2.6.5	Einflüsse der Probengeometrie - Transportanomalien . . . . .	58
<b>3</b>	<b>Mikrobiologische Methoden</b>	<b>65</b>
3.1	Kultivierung von Mikroorganismen . . . . .	66
3.1.1	Mittelfristige Aufbewahrung: Periodisches Überimpfen . . . . .	69
3.1.2	Langfristige Aufbewahrung über flüssigem Stickstoff . . . . .	74
3.2	Manipulationen von ganzen Zellen: Waschen von Bakterien . . . . .	75
3.3	Enzymatische Isolierung von Magnetsomen . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Probenpräparation</b>	<b>85</b>
4.1	Erste Abscheideversuche in Käfigstrukturen . . . . .	86
4.2	Grundlagen zum Abscheiden auf Oberflächen . . . . .	98
4.2.1	Passivierung, Schutz und Funktionalisierung der Oberfläche . . . . .	98

4.2.2	Adhäsion von Bakterien auf Halbleiteroberflächen . . . .	100
4.3	Der neue Prozess . . . . .	105
4.3.1	Mesastruktur: Multihallbargeometrie . . . . .	105
4.3.2	Passivierung, Schutz und ESL-Marken . . . . .	106
4.3.3	Das Ausmessen . . . . .	116
4.3.4	Der Repositioniervorgang und das Einschränken . . . . .	124
4.3.5	Das RIE-Ätzen . . . . .	129
4.4	Zusammenfassung der Probenpräparation . . . . .	132
<b>5</b>	<b>Simulationsmethoden und theoretische Ergebnisse</b>	<b>139</b>
5.1	Simulationen mit LLG . . . . .	140
5.2	Hysteresis von zufällig verteilten Ketten im Kugelpkettenmodell . .	146
5.3	Visualisierung des externen magnetischen Feldes . . . . .	149
5.3.1	Kettenanomalien . . . . .	150
5.3.2	Visualisierungen intrinsischer und extrinsischer Anomalien	155
<b>6</b>	<b>Messaufbau</b>	<b>165</b>
<b>7</b>	<b>Messungen und Ergebnisse</b>	<b>171</b>
7.1	Messungen mit dem Alternate Gradient Magnetometer . . . . .	172
7.2	Rastersondenverfahren . . . . .	177
7.3	Messungen mit Mikro-Hallmagnetometrie . . . . .	180
7.3.1	Grundlagen der Messung und Aufbereitung der Daten . .	181
7.3.2	Charakterisierung der Hallproben . . . . .	185
7.3.3	In-plane Messungen . . . . .	187
7.3.4	Messungen im Out-of-Plane Fall . . . . .	192
7.3.5	Diskussion . . . . .	199
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>229</b>
<b>A</b>	<b>Lebenslauf Probe</b>	<b>235</b>
<b>B</b>	<b>Verwendete Kulturmedien</b>	<b>243</b>
B.1	Medium für <i>Magnetospirillum magnetotacticum</i> . . . . .	243
B.2	Medium für <i>Magnetospirillum gryphiswaldense</i> . . . . .	245
<b>C</b>	<b>Magnetische Größen und ihre Dimensionen</b>	<b>247</b>
<b>D</b>	<b>Zur Diskussion zum Marsmeteoriten ALH84001</b>	<b>249</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>252</b>

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Größenverhältnisse Nanometerbereich . . . . .	2
1.2	Prinzip eines magnetoresistiven Biosensor . . . . .	3
2.1	Das Erdmagnetfeld und seine Komponenten . . . . .	7
2.2	Das Geozentrische Axiale Dipolmodell . . . . .	8
2.3	Isoklinenkarte des Erdmagnetfeldes . . . . .	9
2.4	Das Inclined Geocentric Dipole Modell . . . . .	10
2.5	Darstellung des Magnetorezeptormodells . . . . .	13
2.6	Wachstumsverteilung von <i>M. bavaricum</i> in Sedimentschicht . . .	15
2.7	Abb. Magnetospirillum magnetotacticum und <i>M. bavaricum</i> . . .	16
2.8	Skizze zum Mechanismus der polaren Magneto-Aerotaxis . . . . .	19
2.9	Phasenkontrastaufnahmen einer Kultur <i>M. magnetotacticum</i> . .	21
2.10	Skizze der zwei Arten der Magneto-Aerotaxis . . . . .	22
2.11	Langevinfunktion . . . . .	23
2.12	Größenverteilung von Magnetitkristallen in <i>M. magnetotacticum</i>	25
2.13	Abb. unterschiedliche Magnetosomen Kristallformen . . . . .	26
2.14	HTEM Aufnahme Magnetosom . . . . .	27
2.15	Skizze Idealisierte Kettenform Kubooktahedral . . . . .	28
2.16	Skizze zur Spinellkristallstruktur von Magnetit . . . . .	29
2.17	Ferrimagnetische Spinordnung von Magnetit . . . . .	31
2.18	Schema Hystereseschleife . . . . .	32
2.19	Theoretisches Domänenzustandsdiagramm für (biogenes) Magnetit	37
2.20	Mikromagnetische Zustände von kubischen Magnetit . . . . .	39
2.21	Skizze zum Stoner-Wohlfarth-Modell . . . . .	40
2.22	Skizze zu Fanning und Paralleler Rotation . . . . .	42
2.23	Koordinatenverhältnisse des Kugelkettenmodells . . . . .	43
2.24	Phasendiagramm Ummagnetisierungsprozesse Magnetit . . . . .	44
2.25	Koerzitivfeld von Magnetit bei verschiedenen Aspektverhältnissen	45
2.26	Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von Magnetit . . . . .	47
2.27	Parameter-Hysteresekurven im Kugelkettenmodell . . . . .	48

2.28	Prinzipskizze eines Mikrohallensors . . . . .	51
2.29	Skizze zum vertikalen Aufbau Halbleiterheterostruktur . . . . .	53
2.30	Das Drudemodell . . . . .	55
2.31	Veranschaulichung Transportregime in Heterostrukturen . . . . .	57
2.32	Unterschied ballistisches und diffusives Regime . . . . .	59
2.33	Skizze Transportanomalien . . . . .	60
2.34	Skizze Transportanomalien 3 . . . . .	62
3.1	Abbildung Rollrandkultur . . . . .	66
3.2	Wachstumskurve einer Bakterienkultur . . . . .	70
3.3	Hellfeldaufnahme Magnetospirillum magnetotacticum in Kultur .	71
3.4	Aufbewahrung über flüssigem Stickstoff . . . . .	75
3.5	Methodik zur enzymatische Lyse von Bakterien . . . . .	78
3.6	Hellfeld Ergebnisse Lyse Bakterienkultur . . . . .	79
3.7	Rasterelektronische Aufnahmen Magnetosomenketten auf GaAs .	80
3.8	Rasterelektronische Aufnahmen Magnetosomenketten auf GaAs 2	81
3.9	Rasterelektronische Aufnahmen Magnetosomenketten auf GaAs 3	82
3.10	Gesamtübersicht zur Kultivierung von M. magnetotacticum . . .	84
4.1	Skizze zum Abscheidevorgang . . . . .	87
4.2	Skizze zum Prozess des Kontrollierten Abscheidens von Bakterien	88
4.3	Abb. zum Fortschritt Waschprozedur . . . . .	89
4.4	Variationen der Lackmasken . . . . .	90
4.5	Lichtaufnahmen von abgeschiedenen Bakterien auf Hallbar . . .	91
4.6	Falschfarben REM von abgeschiedenen Bakterien . . . . .	92
4.7	REM Aufnahmen Kontrolliertes Abscheiden . . . . .	93
4.8	Positioniergenauigkeit bei Käfigstrukturen . . . . .	95
4.9	Schema zu Lufteinschlüssen bei strukturierten Lackoberflächen .	97
4.10	Prinzip Schutzschicht durch Thiolisierung . . . . .	99
4.11	Schema zur Kolloidchemie: Elektrische Doppelschicht . . . . .	100
4.12	Überblick zur DLVO-Theorie . . . . .	101
4.13	Schema zur Erläuterung Adhäsion auf HL-Oberflächen . . . . .	103
4.14	Schema der verwendeten Multihallbarstruktur . . . . .	106
4.15	Prinzipvergleich alter und neuer Prozess . . . . .	107
4.16	Geometrische Verhältnisse Chrom/Gold-Gate . . . . .	108
4.17	ESL-Marken und Ausmesspunkte auf der Mesa . . . . .	109
4.18	Übersicht zur PMMA-Lackmaske . . . . .	111
4.19	Schema Schutz und Funktionalisierungsbeschichtung . . . . .	113
4.20	Lichtmikroskop Mesakreuzungsflächen . . . . .	115
4.21	Prinzipskizze Ausmessmethoden . . . . .	118

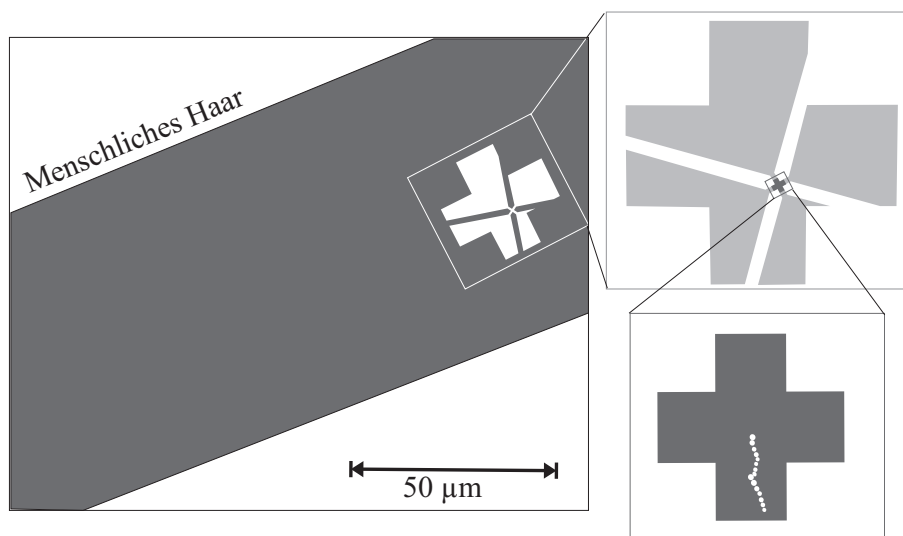
4.22 Übersicht zur Windmillstruktur . . . . .	119
4.23 Windmill-Struktur (linksdrehend und rechtsdrehend) . . . . .	120
4.24 REM Bilder während des Ausmessprozesses . . . . .	123
4.25 REM Aufnahmen Goldeinbettung . . . . .	124
4.26 Skizze Repositionieren . . . . .	125
4.27 Skizze zur Genauigkeit des Repositionierschrittes . . . . .	128
4.28 RIE-Ätzproblematik . . . . .	130
4.29 REM Aufnahmen RIE Ätzkanten Mesa . . . . .	132
4.30 REM Aufnahmen RIE-Ätzergebnisse . . . . .	133
4.31 REM eingeschränkte Hallbar mit Kette . . . . .	134
4.32 REM Aufnahmen von fertigen Proben 1 . . . . .	135
4.33 REM Aufnahmen von fertigen Proben 2 . . . . .	136
4.34 Skizze Gesamtprozess . . . . .	138
5.1 3D Maske für LLG Simulationen 1 . . . . .	141
5.2 3D-Maske für LLG Simulationen 1 . . . . .	143
5.3 LLG Simulationen Hysterese 7 Magnetosome . . . . .	144
5.4 LLG Simulationen Metazustand . . . . .	145
5.5 Vergleich Hysterese Kugelkettenmodell bei versch. Kettenlängen . . . . .	147
5.6 Vergleich Hysterese Kugelkettenmodell Fanning und Rotation 1 . . . . .	148
5.7 Vergleich Hysterese Kugelkettenmodell Fanning und Rotation 2 . . . . .	149
5.8 Schema zu intrinsischen Kettenanomalien . . . . .	151
5.9 REM-Aufnahmen Kettenanomalien . . . . .	153
5.10 Schema zu extrinsischen Kettenanomalien . . . . .	154
5.11 Feld und Felddichte lineare ungestörte Kette . . . . .	156
5.12 Felddichte Kettenanomalie versetztes Magnetosom . . . . .	158
5.13 Visualisierung Kettenanomalien 1 . . . . .	159
5.14 Elektronenholografie: Konturaufnahme der Feldliniendichte . . . . .	160
5.15 Visualisierung Kettenanomalien 2 . . . . .	161
5.16 Visualisierung Felddichte bei Fehlstelle . . . . .	162
5.17 Visualisierung Feldlinien Ummagnetisierungsprozesse . . . . .	163
6.1 Prinzipskizze Tieftemperaturmesssystem . . . . .	166
6.2 Schema und Foto drehbarer Probenstab . . . . .	168
6.3 Schema Kontaktierung und Messaufbau . . . . .	169
7.1 AGM Hysterese lysierte Probe . . . . .	173
7.2 AGM Hysterese intakte Bakterien . . . . .	174
7.3 AGM Hysterese Vergleich Messung mit Kugelkettenmodell . . . . .	176
7.4 AFM-Proben . . . . .	178

7.5	AFM Aufnahme Bakterium . . . . .	179
7.6	Schema zu Inplane und Out of plane Messungen . . . . .	181
7.7	Schema zum Einbau Messungen inplane . . . . .	183
7.8	Schema von Rohdaten zur Hysterese . . . . .	184
7.9	Quantenhallmessungen und Probencharakterisierung . . . . .	186
7.10	Einbau In-plane und Out-of-plane . . . . .	188
7.11	Signaloptimierung und Rauschamplitude . . . . .	189
7.12	Messung und Winkelvariation in Plane 2 . . . . .	190
7.13	Vergleich Messung Oop und inplane . . . . .	192
7.14	Messung an S3-2Pr1-2 Kreuz c . . . . .	193
7.15	Messung an S3-2Pr1-2 Kreuz m . . . . .	195
7.16	Schema Magnetosomenkette auf Probe Kreuz m . . . . .	197
7.17	Messung an S3-2Pr2-2 Kreuz a . . . . .	198
7.18	Messung S3-2Pr1-2 Kreuz c bei 50K . . . . .	200
7.19	REM-Aufnahmen von Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c . . . . .	201
7.20	Schema zu Probenverhältnissen S3-2Pr1-2 Kreuz c . . . . .	202
7.21	Feldliniendichte Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c . . . . .	204
7.22	Schema gestörter Kristallorientierungen abgeschiedener Ketten . . . . .	206
7.23	Messung S3-2Pr1-2 Kreuz c Details bei 80 K . . . . .	207
7.24	Messung S3-2Pr2-2 Kreuz b . . . . .	209
7.25	Grundbild Musterkonfiguration S3-2Pr2-2 Kreuz b . . . . .	210
7.26	Feldlinienverlauf und -dichte S3-2Pr2-2 Kreuz b . . . . .	211
7.27	Visualisierung Streufeld und Feldliniendichte S3-2Pr2-2 Kreuz b . . . . .	212
7.28	Schema zu Probenverhältnissen S3-2Pr2-2 Kreuz b . . . . .	213
7.29	Visualisierung zum Streufeld von S3-2Pr1-2 Kreuz m . . . . .	215
7.30	Schematischer Vergleich B-Prober Ergebnisse . . . . .	216
7.31	Asymmetrie im Hochfeld . . . . .	217
7.32	Streufelddarstellung bei lineare Konfiguration und im oop Fall . . . . .	219
7.33	Schema zum Einfluss durch Teilketten . . . . .	220
7.34	Einschluss und Verspannung von org. Material . . . . .	222
7.35	Anisotropie von Magnetit und Verwey Übergang . . . . .	224
7.36	Vergleich Theorie LLG und Messung . . . . .	225
7.37	Messung an Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c . . . . .	226
8.1	Anwendung gerichtetes Abscheiden von Mikroorganismen . . . . .	232
D.1	Aufnahmen Marsmeteorit AL84001 . . . . .	250

# Kapitel 1

## Einleitung

Separate Entwicklungen in der Biotechnologie und Halbleiterphysik liefen in den letzten Jahren im Bereich der Nanostrukturen zusammen. Dies kommt in neugeprägten Begriffen wie Biochip oder Lab on the Chip zum Ausdruck. Die Physik der Mikro- und Nanostrukturen trifft hier auf die molekularen und zellularen Objekte der Mikrobiologie, was fruchtbare interdisziplinäre Ansätze mit Anwendungen in dem jeweils anderen Gebiet ermöglicht. So können für die Biologie interessante Makromoleküle wie DNA, RNA und Proteine mit neuen Methoden wie der atomaren Kraftmikroskopie (*atomic force microscopy*) untersucht und manipuliert werden. Zur Verdeutlichung in welchen Größenordnungen sich die in dieser Arbeit verwendeten physikalischen Strukturen (Mikro-Hallkreuze) bewegen, zeigt Abbildung 1.1 eine typische Sensorstruktur im Vergleich zu einem menschlichen Haar. Die hier vorgestellten Methoden lassen sich nur schwer einer speziellen fachlichen Disziplin zuordnen, da Erkenntnisse und Verfahren aus verschiedenen wissenschaftlichen Disziplinen genutzt und angewendet werden. Darunter sind neben der Halbleiterphysik auch Aspekte der Mikrobiologie, der Oberflächenchemie und der Biophysik. So lassen sich neue Anwendungen wie beispielsweise auf biogenen Mikromagneten basierende Biosensoren entwickeln. Exemplarisch sei die in [4] beschriebene Anwendung von Sensoren auf Basis von magnetoresistiven Effekten erwähnt, siehe Abbildung 1.2. Diese magnetoresistiven Biochips dienen zur Detektion von magnetisch gekennzeichneten Biomolekülen, z.B. DNA-Proben. Dieses magnetische Labeling funktioniert über mikromagnetische Kugeln, sogenannte Microbeads. Diese sind den, in dieser Arbeit beschriebenen Magnetosomen, ähnlich. Hier binden die mikromagnetischen Marker über die Makromoleküle Streptavidin und Biotin, an die Proben-DNA, welche bereits auf dem Sensor immobilisiert wurde. Die Sensoren basieren auf dem Prinzip des GMR-Effekts, mit dem das magnetische Feld



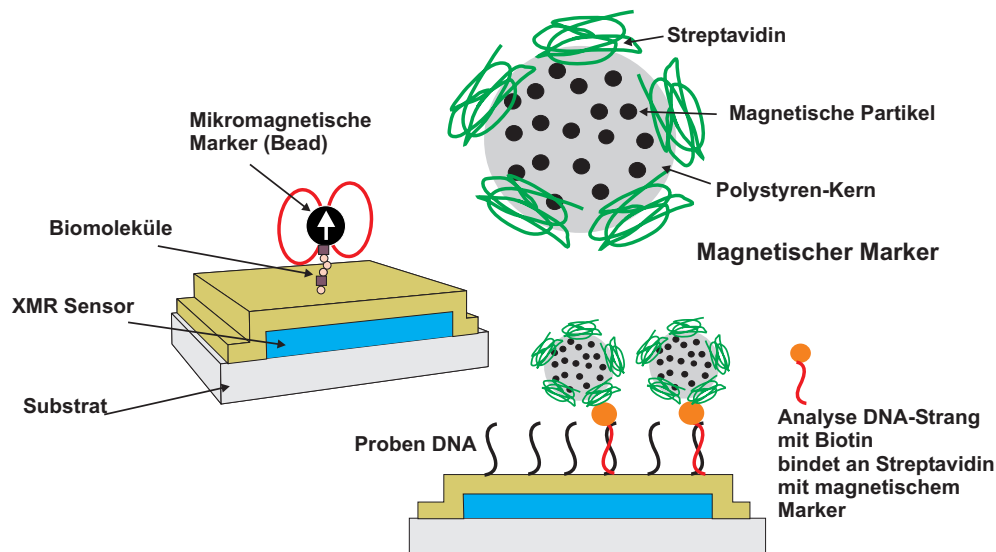
**Abbildung 1.1:** Vergleich der Kreuzungsfläche einer beispielhaften Sensorstruktur (unten rechts, nominelle Breite von  $\leq 1 \mu\text{m}$ ) mit der Größe eines menschlichen Haars auf der linken Seite schematisch dargestellt. Die vermessenen Mikromagnete (Magnetosomenkette mit einer typischen Länge von ca.  $1 \mu\text{m}$ ) sind als weiße Kugelskette angedeutet.

der gekoppelten Marker und damit die Proben-DNA quantitativ nachgewiesen werden kann [5]. Bislang funktionieren solche Biosensoren ausschließlich mit XMR-Effekten, insbesondere dem GMR-Effekt. Die Mikro-Hallmagnetometrie bietet eine Alternative.

Grundlegendes Ziel dieser Arbeit war die Anwendung des Verfahrens der Mikro-Hallmagnetometrie auf Mikromagnete biogenen Ursprungs. Die Mikro-Hallmagnetometrie ist ein Verfahren zum Nachweis von kleinsten magnetischen Feldern. Im Bereich des Mikromagnetismus wird diese Technik erfolgreich zur Untersuchung von verschiedenen Mikromagneten herangezogen. Im Vergleich zu alternativen Techniken, basierend beispielsweise auf supraleitenden SQUIDs, ist die Mikro-Hallmagnetometrie auch bei höheren Temperaturen, bis zur Raumtemperatur möglich. Dies macht diese Technik gerade auch für biomagnetische Messungen bei ambienten Bedingungen interessant.

Bisher gab es keine biologische Anwendung der Mikro-Hallmagnetometrie. Dies liegt insbesondere an der Schwierigkeit, die empfindliche Oberfläche des Mikro-Hallsensors vor den Einflüssen der Elektrolyten zu schützen. Ein im Rahmen dieser Arbeit entwickeltes Verfahren ermöglicht es, die von Mikroorganismen biogen synthetisierten magnetischen Teilchen auf dem Sensor exakt zu positionieren, ohne dabei den Sensor durch den Einfluss des biologischen Materials zu





**Abbildung 1.2:** Beispiel eines Biosensors auf Basis eines magnetoresistiven Sensorprinzips: Nur passende DNA-Fragmente koppeln über einen magnetischen Marker an einen XMR-Sensor. (Nach [4]).

zerstören.

Im Gegensatz zu anderen magnetischen Messverfahren, ermöglicht die Mikro-Hallmagnetometrie die Messung des Ummagnetisierungsverhaltens von Mikromagneten. Diese Magnetketten stellen ein Paradebeispiel für den Biomagnetismus dar. Vielfältige Untersuchungen unterschiedlichster Art wurden bereits unternommen, um die Ursachen und den Mechanismus des Biomagnetismus von Bakterien zu verstehen. Die Untersuchungen beschränken sich aber auf eine große Anzahl von magnetischen Bakterien und weniger auf die individuellen mikromagnetischen Eigenschaften einer einzelnen Kette. Messungen an einzelnen Ketten gibt es bisher nicht. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen schließen diese Lücke.

Um dies zu ermöglichen, mussten völlig neue Methoden zur Herstellung der Proben entwickelt werden. Diese Arbeit soll den Weg bis zu diesem Ziel verdeutlichen: In *Kapitel 2* wird ausführlich auf die Grundlagen eingegangen. Einleitend wird der Geomagnetismus eingeführt, der Grundlage des Biomagnetismus ist. Es folgt eine Übersicht zum Biomagnetismus, unter besonderer Berücksichtigung des bakteriellen Biomagnetismus. Der Mechanismus der sogenannten Magnetotaxis spielt dabei eine entscheidende Rolle. Ein wichtiges Ziel des Kapitels bildet die Vermittlung der Grundlagen zu den Mikromagneten, den sogenannten Magnetosomen, die in ihren kristallographischen und mikromagnetischen Eigenschaften ausführlich erörtert werden. Schließlich wird auf die physikali-

schen Grundlagen der Sensorstruktur, den Mikro-Hallsensoren, eingegangen.

In *Kapitel 3* werden die verwendeten mikrobiologischen Methoden vorgestellt. Neben der Kultivierung und der Stammhaltung spielt vor allem die Beschreibung zum generellen Umgang mit Mikroorganismen eine wichtige Rolle, um die Probenpräparation und deren Schwierigkeiten und Grenzen besser zu verstehen.

In *Kapitel 4* werden die speziell entwickelten Verfahren und Methoden der Probenpräparation, die in dieser Arbeit angewendet wurden, detailliert beschrieben. Diese unterscheiden sich in einigen Aspekten deutlich von den bislang am Lehrstuhl verwendeten Methoden.

Im folgenden *Kapitel 5* wird auf die mit Simulationsrechnungen gewonnenen Erkenntnisse eingegangen. Hierbei stehen Simulationen zum Mikromagnetismus der Magnetitketten, als auch die Visualisierung, der bei natürlichen Ketten auftretenden Anomalien, d.h. Abweichungen von der idealisierten Form und deren Einfluss auf die Messung, im Vordergrund.

Nach einer kurzen Vorstellung des in dieser Arbeit angepassten Messaufbaus in *Kapitel 6* werden in *Kapitel 7* die Messungen und Ergebnisse präsentiert und ausführlich diskutiert. Insbesondere wird dabei auf die verschiedenen Ursachen und Einflüsse eingegangen, die zur Interpretation der Messungen wichtig sind.

## Kapitel 2

# Grundlagen

In diesem einleitenden Kapitel soll auf die, für diese Arbeit wichtigen theoretischen Aspekte und Grundlagen eingegangen werden. Da viele unterschiedliche wissenschaftliche Fachdisziplinen für diese Arbeit von entscheidender Bedeutung waren, wird auf die jeweiligen Grundlagen aus den betreffenden Gebieten nur in der notwendigen Tiefe eingegangen. Neben den Grundlagen des Geomagnetismus und allgemeinen Biomagnetismus und seiner unterschiedlichen Ausprägungen sollen insbesondere auf die für diese Arbeit interessanten Themen speziell hinsichtlich magnetotaktischer Bakterien und dem Mechanismen der Magnetotaxis eingegangen werden. Die eigentlich untersuchten Objekte sind die intrazellularen Magnetosomenketten aus Magnetit. Um zu einer Interpretation der Messungen zu gelangen, ist ein grundlegendes Verständnis des kristallinen Aufbaus, der magnetischen Eigenschaften von Magnetit und des Mikromagnetismus notwendig. Aus diesem Grund wird im Teilkapitel 2.5 vertieft darüber diskutiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Sensoren basieren auf den Prinzipien der Mikro-Hallmagnetometrie und auf zweidimensionalen Elektronengasen. Hierauf wird im Teilkapitel 2.6 vertieft, vor allem hinsichtlich spezieller Aspekte bezogen auf diese Arbeit, eingegangen.

### 2.1 Das Magnetfeld der Erde

Um die Bedeutung des magnetischen Sinnes im Allgemeinen und im Spezialfall magnetischer Bakterien besser einordnen zu können, empfiehlt sich ein genauerer Blick auf die Beschaffenheit und die Eigenschaften des Erdmagnetfeldes. Dieses bildet die Grundlage für alle Ausprägungen des biomagnetischen Sinnes. Hierzu werden im Folgenden die grundlegenden Eigenschaften des Magnetfel-

des der Erde erläutert, die zum Verständnis von biomagnetischen Phänomenen wichtig sind [7]. Es wird aber insbesondere auf Aspekte eingegangen, die für die spezielle Art des biomagnetischen Verhaltens bei Bakterien (Magnetotaxis) wichtig sind.

Das Magnetfeld der Erde ist in guter erster Näherung ein Dipolvektorfeld, d.h. es hat sowohl Betrag als auch Richtung. Dabei ist die Orientierung des hypothetischen Dipols zur Rotationsachse der Erde um ca.  $11^\circ$  geneigt. Man spricht in diesem Zusammenhang vom sogenannten geozentrischen Dipolmodell (*geocentric dipole model*). Die Neigung des hypothetischen Dipols führt dazu, daß geomagnetischer Nordpol und geographischer Nordpol nicht aufeinander fallen. Diese Abweichung ist insbesondere in der Kompassnavigation auch unter dem Begriff Deklination bekannt. Für den magnetischen Feldvektor  $\mathbf{H}$  zur lokalen Beschreibung des Feldes, haben sich verschiedene Komponentenerlegungen etabliert (nach [8]). Diese sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Zur Beschreibung der Richtung des magnetischen Feldvektor unterscheidet man zwischen einer vertikalen Komponente  $H_V$  und einer horizontalen Komponenten  $H_H$ .

- Die vertikale Komponente bzw. Missweisung oder Deklination  $H_V$  entspricht der Winkelabweichung von geographischem Nordpol zu geomagnetischem Nordpol. Die Deklination weist auf magnetisch Nord und entspricht einer Projektion von  $\mathbf{H}$  auf die Tangentialebene am betreffenden Punkt auf der Erdoberfläche (siehe Abbildung 2.1 rechtes Bild).
- Horizontalkomponente  $H_H$ : Der Inklinationswinkel  $I$  ist der Neigungswinkel der Feldlinien gegen diese Horizontalkomponente. Der Inklinationswinkel  $I$  reicht von  $-90^\circ$  bis  $+90^\circ$ .

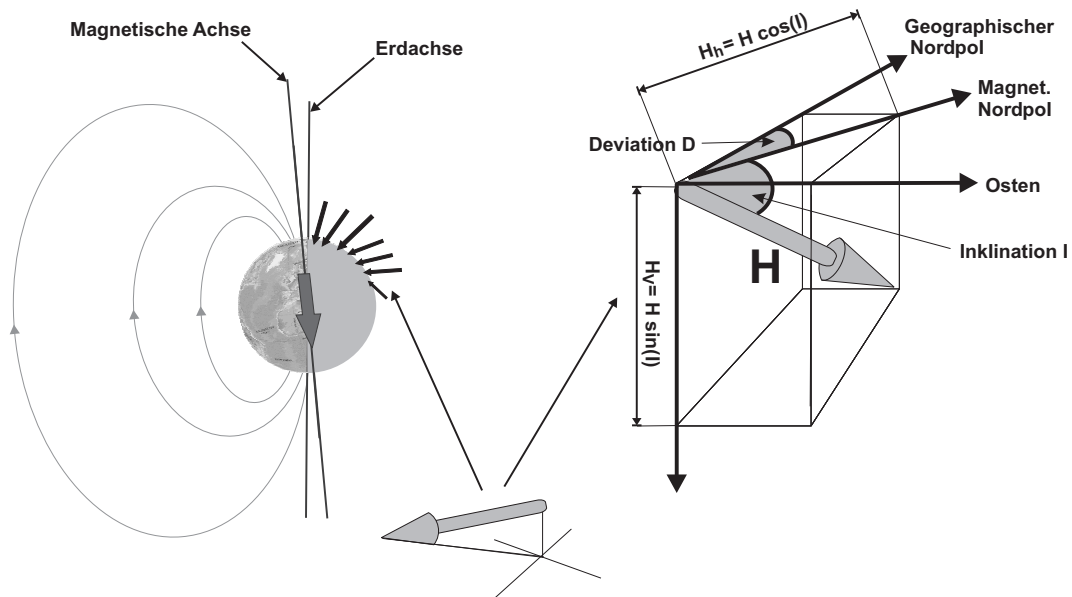
Als weitere wichtige Größe zur Beschreibung des Feldvektor des Erdfeldes tritt die Totalintensität  $H_F$  auf. Sie entspricht der Magnetfeldstärke des Erdmagnetfeldes. In geographischen Breiten in Mitteleuropa beträgt diese ca.  $50 \mu\text{T}$ . Die oben erwähnte horizontale und vertikale Feldkomponente des Erdmagnetfeldes lassen sich wie folgt darstellen [8]:

$$H_H = H \cos(I) = \frac{M \cos(\lambda)}{r_{\text{Erde}}^3} \quad (2.1)$$

$$H_V = H \sin(I) = \frac{2 M \sin(\lambda)}{r_{\text{Erde}}^3} \quad (2.2)$$

Der Betrag des Feldvektors ist durch

$$H = |\mathbf{H}| = \frac{M}{r_{\text{Erde}}^3} \cdot \sqrt{1 + 3 \cdot \sin^2(\lambda)} \quad (2.3)$$

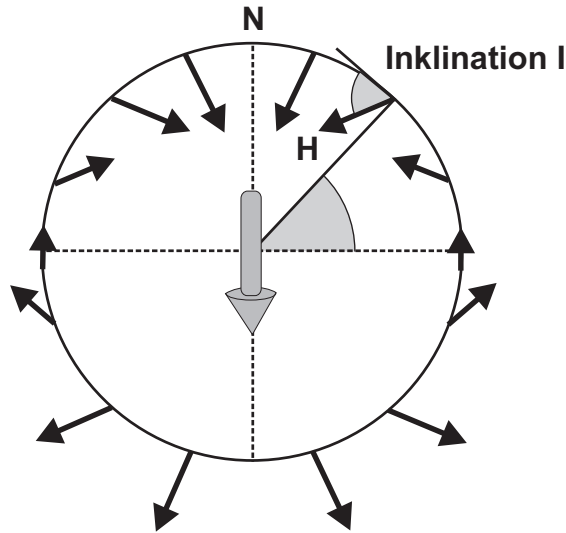


**Abbildung 2.1:** Modellhafte Darstellung des Erdmagnetfeldes: Das globale Erdmagnetfeld (links) entspricht in guter Näherung dem Feld eines magnetischen Dipols. Das rechte Bild zeigt die übliche Komponentenzerlegung des lokalen Erdmagnetfeldes. Aus der Skizze lassen sich die geometrischen Beziehungen zwischen den kartesischen Komponenten  $H_x$ ,  $H_y$ ,  $H_z$  und dem Tripel Deklination  $D$ , Inklination  $I$  und Magnetfeldstärke  $F$  bzw. zwischen der Horizontalkomponente  $H_H$  und  $H_V$  ablesen. Nach [7].

gegeben.

Dabei bezeichnet  $\lambda$  die geographische Breite, die Werte von  $-90^\circ$  (geographischer Südpol) bis zu  $+90^\circ$  (geographischer Nordpol) annehmen kann. Ferner ist  $r_{Erde} = 6.378 \text{ km}$  der mittlere Erdradius. In Abbildung 2.1 sind die Winkel  $I$  und  $D$  mit  $I$  als dem Inklinations- und  $D$  dem Deklinationswinkel schematisch in Zusammenhang mit der Komponentenzerlegung des Erdmagnetfeldes. Schliesslich ist  $M$  in diesem Zusammenhang das magnetische Dipolmoment der Erde ( $M = 8,1 \cdot 10^{22} \frac{\text{A}}{\text{m}^2}$ ) gebracht.

Diese näherungsweise Beschreibung des Dipolcharakters des Erdmagnetfeldes bezeichnet man auch - wie bereits erwähnt - als das Geozentrische Dipolmodell (*geocentric dipole*). Es geht davon aus, daß das Feld von einem einzigen magnetischen Dipol im Erdzentrum entlang der Rotationsachse erzeugt wird (geozentrisches axiales Dipolmodell). In Abbildung 2.2 ist die Variation des Feldvektors mit der geographischen Breite im Rahmen des geozentrischen (axialen) Dipolmodells - exemplarisch an der Erdoberfläche - dargestellt (Zeichnungen nach [8]).

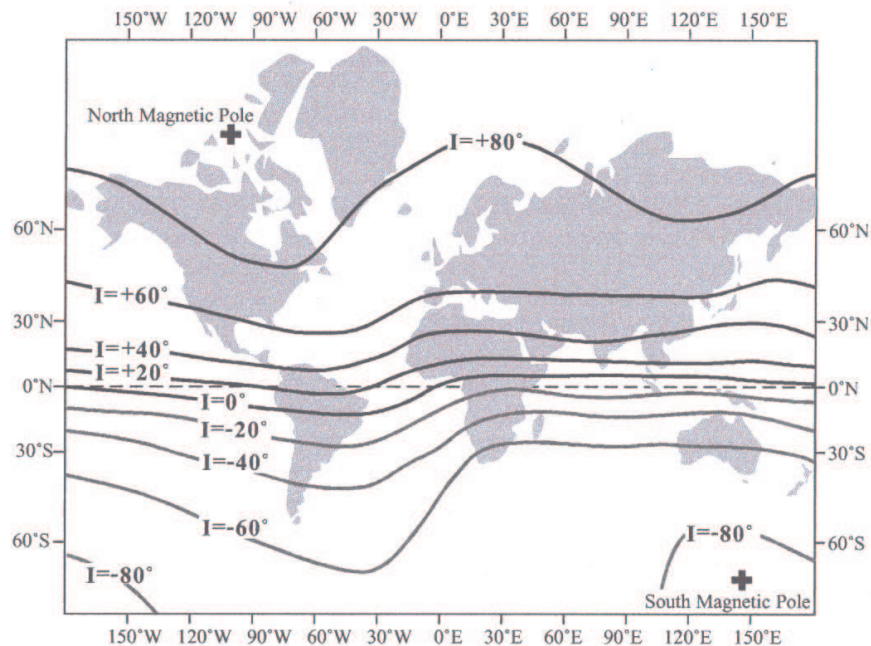


**Abbildung 2.2:** Schema zum geozentrischen axialen Dipolmodell (GAD): Der Magnetische Dipol  $M$  wird im Erdzentrum entlang der Rotationsachse der Erde angenommen. Die magnetischen Feldvektoren sind in Betrag und Richtung schematisch auf der Erdoberfläche gezeigt (Nach [8]).

Die Länge der Vektorpfeile in Abbildung 2.2 verdeutlichen die Zunahme der magnetischen Feldstärke um den Faktor 2 von Äquator zu den Polen. Die Inklination  $I$ , also der Winkel hier zwischen Erdoberfläche und Feldvektor wird bestimmt durch ([8])

$$\tan(I) = \left( \frac{H_V}{H_H} \right) = \left( \frac{2 \sin(\lambda)}{\cos(\lambda)} \right) = 2 \cdot \tan(\lambda). \quad (2.4)$$

Die Inklination nimmt von  $-90^\circ$  am geographischen Südpol auf  $+90^\circ$  am geographischen Nordpol zu. Diese einfache Beziehung zwischen  $I$  und der geographischen Breite  $\lambda$  spielt auch im Mechanismus der Magnetotaxis von magnetischen Bakterien eine entscheidende Rolle (siehe Kapitel 2.4). Diese Feldvektoren bilden die Grundlage der Orientierung von Magnetischen Bakterien. Die Abbildung 2.2 verdeutlicht dabei, daß die Feldverhältnisse, die für die Orientierung der Magnetischen Bakterien jeweils wichtig sind, auf einer globalen Skala deutlich unterschiedlich sind. Die Inklination, sprich der Neigungswinkel des Feldvektors zur Erdoberfläche ist nur am Äquator gleich null. Ansonsten zeigt der Feldvektor in den Erdboden hinein (Nordhalbkugel) bzw. von diesem weg (Südhalbkugel). Das führt im Mechanismus der Magnetotaxis zu unterschiedlichen favorisierten Bakterienpopulationen auf Nord- und Südhalbkugel.

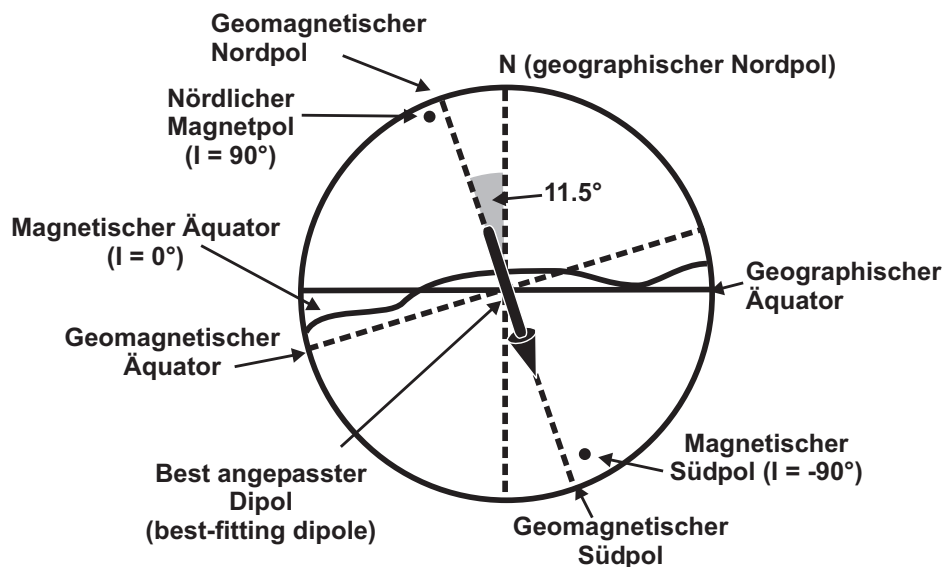


**Abbildung 2.3:** Globaler Verlauf der Inklination des Erdmagnetfeldes um 1945 (Merkator-Kartenprojektion). Die Konturen sind Linien gleicher Inklination des Erdfeldes. Die geographischen Orte der magnetischen Pole sind mit Pluszeichen markiert. Weitere Erläuterungen im Text. Aus [8].

Das geozentrische Dipolmodell stellt im Prinzip nur eine erste Näherung dar, ist aber gut geeignet, sich einen grundsätzlichen Eindruck von Richtung und Stärke des Erdmagnetfeldes, insbesondere auf der Erdoberfläche zu machen. Tatsächlich reicht diese Modellierung des Erdmagnetfeldes zur Beschreibung der meisten Phänomene im Bereich des Biomagnetismus aus. Eine Multipolentwicklung des Erdfeldes, wo Beiträge mit höherer Entwicklung als dem Dipol einbezogen werden, findet man beispielsweise in [6].

Der genaue Verlauf bestimmter Komponenten des gegenwärtigen Erdmagnetfeldes kann am besten mit isomagnetischen Karten veranschaulicht werden. Die Abbildung 2.3 zeigt eine solche isomagnetische Karte, in diesem Fall eine Isoinlinienkarte, welche den globalen Verlauf der Konturen gleicher Inklination auf der Erdoberfläche darstellt.

Der geomagnetische Äquator (Linie mit  $I = 0^\circ$ ) verläuft nahe dem geographischen Äquator. Er trennt Gebiete mit positiver Inklination (Nordhalbkugel) von Gebieten mit negativer Inklination (Südliche Hemisphäre). Grob entspricht dies



**Abbildung 2.4:** Das *inclined geocentric dipole model*: Der am besten angepasste, im Zentrum der Erde gelegene Dipol ist hier in einem meridionalen Querschnitt durch die Erde in der Ebene des geozentrischen Dipols dargestellt. Man beachte den ebenfalls eingezeichneten Unterschied zwischen geomagnetischem Äquator, und dem magnetischen Äquator ( $I = 0^\circ$ ). Nach [8].

auch dem geozentrischen Dipolmodell. Dennoch gibt es offensichtliche Abweichungen davon. Die magnetischen Pole (Orte mit Inklination  $I = \pm 90^\circ$ ) fallen nicht mit den jeweiligen geographischen Polen zusammen, wie das GAD Modell annimmt. Das tatsächliche Magnetfeld ist offensichtlich komplexer. Durch ein angepasstes Feldmodell, dem *inclined geocentric dipole* Modell, wird dem Rechnung getragen. Hier ist die Feldachse des Dipols zur Rotationsachse geneigt. Wie bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel erwähnt, beschreibt eine Neigung von  $\approx 11,5^\circ$  zur Rotationsachse das gegenwärtige geomagnetische Feld am besten ([8]).

Die Pole des am besten angepassten Dipols nennt man die geomagnetischen Pole. Dies sind die Punkte auf der Erdoberfläche, an denen die Verlängerung der geneigten Dipolachse diese durchstößt. Der Unterschied zwischen den geomagnetischen Polen und den magnetischen Polen (Orte mit Inklination  $I = \pm 90^\circ$ ) weist auf die Komplexität des Feldes hin, welche nicht allein durch einen Dipol im Erdzentrum erklärt werden kann. Die Beiträge durch höhere Multipole spielen aber für den Biomagnetismus von Bakterien keine entscheidende Rolle. Dennoch kann man durch eine weitere Verlagerung des geozentrischen Dipols



eine minimale Verbesserung der Feldbeschreibung erhalten. Dieser *eccentric dipole* liegt dann ungefähr 500 km ( $\approx 8\%$  des Erdradius) vom Erdzentrum in Richtung des nordwestlichen Teils des Pazifischen Beckens verschoben.

Der Mechanismus der dem magnetischen Dipol zu Grunde liegen soll, ist bisher noch nicht vollends geklärt. Als allgemein anerkanntes Modell zur Erklärung der Herkunft des Erdfeldes, hat sich das sogenannte *Geodynamo* als erfolgreich erwiesen. Dies geht davon aus, dass das Feld aus der kinetischen Energie eines elektrisch leitfähigen Fluids im flüssigen äußeren, stark eisenhaltigen Erdkern erzeugt wird. Eine eingehende Beschreibung dieses Modells mit neuesten Entwicklungen dazu findet man in [9], [10] und [11]. Es bleibt zu erwähnen, daß das Magnetfeld der Erde neben diesen systematischen, großräumigen Anomalien, hervorgerufen durch Unregelmäßigkeiten im Strömungssystem im Erdinneren auch lokale magnetische Anomalien aufweisen kann. Diese werden verursacht durch die jeweiligen geologischen Besonderheiten eines Ortes auf der Erdoberfläche. Basaltkuppen bewirken beispielsweise lokal eine ausgeprägte Anomalie, was sie auf einer magnetischen Höhenlinienkarte auch leicht identifizierbar macht. Ferner treten auch tageszeitliche Schankungen auf, die sich in Größenordnungen von 10-20 nT bewegen, was eine Ortsverschiebung von mehreren Kilometern vortäuschen kann (siehe [7]). Die Orientierung an oder entlang solcher magnetischer Anomalien spielt aber nur bei höheren Organismen (Wirbeltieren) eine Rolle.

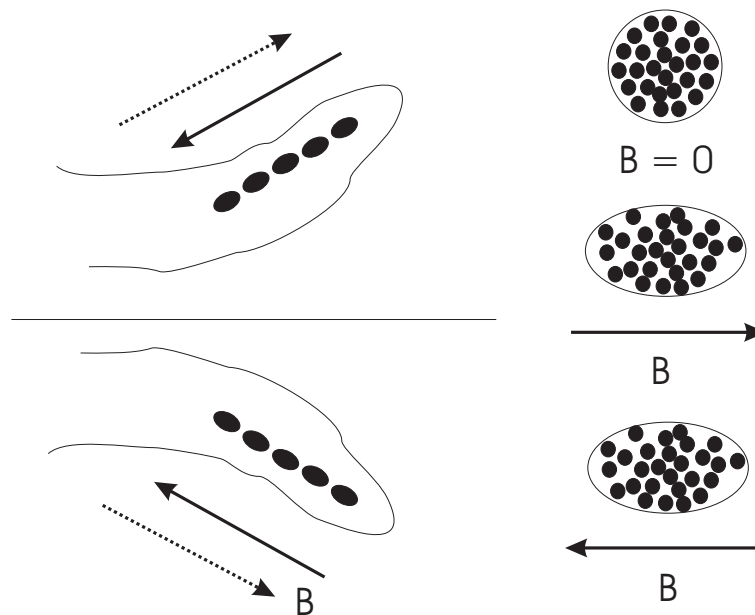
## 2.2 Biomagnetismus

Das Magnetfeld der Erde ist für viele Organismen eine Orientierungshilfe. In dieser Arbeit steht der Biomagnetismus von Bakterien im Vordergrund. Ein magnetisches Orientierungsverhalten ist aber auch bei verschiedensten Tieren und Tiergruppen bekannt. Darunter sind Weichtiere, Krustentiere, Insekten, Fische, Lurche, Reptilien, Vögel (siehe beispielsweise [7] und [12], [13], [14]). Auch bei Säugetieren wurden Ansätze eines Magnetsinnes entdeckt. In diesem Zusammenhang spielen folgende Fragen eine gewichtige Rolle: Wie muss eine magnetische Sinneszelle beschaffen sein? Wie wird das magnetische Signal im Organismus eingekoppelt (Rezeption)? Und schließlich wie kann die magnetische Energie in verarbeitbare Nervensignale umgewandelt werden (Transduktion)?

Der Biomagnetismus von Bakterien ist exemplarisch für eine Reihe von biomagnetischen Phänomenen bei Einzellern. Zunächst soll ein kurzer Überblick einen Eindruck zu den mannigfaltigen Erscheinungsformen des Magnetsinnes,

die heute bereits bekannt sind, vermitteln. Bei Wirbeltieren ist der magnetische Sinn meist wesentlich komplexer ausgeprägt als bei Einzellern. Als physikalische Mechanismen zur Magnetfeldwahrnehmung können dabei unterschieden werden (aus [7]):

- *Elektrodynamische Induktionseffekte*: Diese sind nur abhängig von der Relativbewegung zweier Bezugssysteme. Zeitlich veränderliche Magnetfelder erregen auf Grund des Induktionsgesetzes eine elektrische Spannung. Dies kann beispielsweise von Tieren genutzt werden, die sich durch das inhomogene und damit zeitlich veränderliche Erdmagnetfeld bewegen. Bei Fortbewegungsgeschwindigkeiten von  $1 - 10 \frac{m}{s}$  wären dann elektrische Feldstärken im  $\frac{\mu V}{cm}$  Bereich zu erwarten [7]. Dies wäre aber zur Beeinflussung von elektrischen Potentialen von Nervenimpulsen zu schwach, da das Aktionspotential mit ca. 30 mV getriggert werden müsste, um einen Nervenimpuls auszulösen. Dennoch findet man diese Art des biomagnetischen Sinnes bei Haien und Rochen, dessen Mechanismus noch nicht komplett verstanden ist.
- *Biochemischer Kompass*: Dieser Mechanismus basiert auf der Einflussnahme magnetischer Felder auf photochemische Reaktionen. Ein Makromolekül  $M$ , wie beispielsweise das Sehpigment Rhodopsin, wird durch die Adsorption eines Photons in einen angeregten Zustand  $M^*$  versetzt und gibt ein Elektron an ein Elektron-Akzeptormolekül  $A$  ab. Es entsteht ein kurzlebiges, spinkorreliertes Radikal-Paar  $M^- + A^+$ . Normalerweise rekombiniert das Biradikal in die Ausgangsmoleküle  $M + A$ . Wirkt aber ein Magnetfeld auf das Biradikal ein, kann dies zu einem Reaktionsweg mit abweichenden chemischen Endprodukten führen. Dabei ist die Magnetfeldstärke entscheidend für die Reaktionsrate. Zusätzlich ist diese Reaktion anisotrop, hängt also von der Orientierung des Magnetfeldes ab. Man vermutet einen solchen Rezeptionsmechanismus in Form eines Inklinationskompasses bei Singvögeln [7]. Man nimmt an, daß die Rezeption auf der Netzhaut stattfindet, so daß die Tiere das Magnetfeld in Form von Helligkeits- oder Farbmustern praktisch visuell wahrnehmen, gleichsam sehen können.
- *Biogener Ferrimagnetismus*: Dieser Mechanismus nutzt als Grundlage ferrimagnetische Stoffe, insbesondere Magnetit  $Fe_3O_4$  zur Magnetfeldrezeption. Viele Organismen sind dazu in der Lage, dieses oder vergleichbare Mineralien biologisch zu synthetisieren oder aufzunehmen. Herausragendes Beispiel in dieser Kategorie sind die biomineralisierten Einlagerungen



**Abbildung 2.5:** *Magnetorezeptormodell auf Basis von einem oder mehreren Magnetitclustern. Im Magnetfeld verformt sich ein kugelförmiges Cluster ( $B = 0$ ) in ein gestrecktes Rotationsellipsoid, unabhängig von der Feldrichtung immer entlang des Feldes (rechts). Seine Längsachse weist die Magnetfeldrichtung aus. Außerdem ist die Stärke der Verformung ein Maß für die Magnetfeldstärke. Links: Ein Biegemoment wird auf die Membran einer Nervenendigung ausgeübt, hervorgerufen durch die Ausrichtung einer Gruppe von Clustern in Magnetfeldrichtung (nach [7]).*

von Magnetitkristallen in Bakterien (siehe Kapitel 2.5). Theoretisch wäre es denkbar, daß ein paar Dutzend Sinneszellen mit jeweils einer Kette aus Magnetitkristallen ähnlich denen in Bakterien, ausreichen würden, um einem Tier einen empfindlichen Magnetsinn zu verleihen. Erst aber in den späten 1990er Jahren schaffte es ein neuseeländisches Forschungsteam magnetische Sinnesorgane in der Forelle zu lokalisieren [14]. Die mit Hilfe von elektrophysiologischen Versuchen und atomarer und magnetischer Kraftmikroskopie gefundenen Kristalle hatten ähnliche Koerzitivfeldstärken wie Magnetosome. Ihre Größen waren ebenfalls ähnlich, dennoch waren die Kristalle nicht in Ketten, sondern in losen, ungeordneten Clustern zu finden. Deshalb vermutet man, daß hier die Transduktion nicht über einen Drehmomentmechanismus, wie bei den Bakterien funktioniert. Winklhofer et al. fanden in Brieftauben etwa  $1\ \mu\text{m}$  große Cluster von Magnetitkristallen, die nur wenige Nanometer groß waren. Damit wa-

ren die Kristalle im superparamagnetischen Bereich [7]. Wie ein Mechanismus aussehen könnte wird in Abbildung 2.5 dargestellt. Superparamagnetische Teilchenagglomerate in Form von magnetischen Suspensionen (Ferrofluide) können sich in einem Magnetfeld verformen, umso mehr, umso stärker das Magnetfeld ist [15]. Ein kugelförmiges Tröpfchen dehnt sich entlang der Feldrichtung aus. Diese Verformung kann der Organismus nutzen, um die Feldstärke und Richtung der Feldlinien zu bestimmen [16].

- *Lorentzkraftablenkung*: In einem Organismus gibt es verschiedene Stromsysteme, die über den Mechanismus der Lorentzablenkung von bewegten elektrischen Ladungsträgern, Grundlage für einen biomagnetischen oder -elektrischen Sinn sein könnten.

Zusammenfassend bleibt zu bemerken, daß ein biologischer Magnetsinn in der Natur weit verbreitet zu sein scheint. Die Mechanismen der Rezeption und Transduktion sind hierbei aber noch nicht vollständig verstanden. Deswegen ist es von außerordentlicher Wichtigkeit auch verhältnismässig einfache, biomagnetische Mechanismen, wie bei Magnetischen Bakterien (siehe Kapitel 2.3) eingehend zu studieren, um Rückschlüsse auf komplexere Mechanismen ziehen und damit diese besser verstehen zu können. Nicht nur wegen seiner Einfachheit ist der Magnetsinn bei Mikroorganismen der wohl am meisten untersuchteste Bereich im Biomagnetismus, obwohl auch hier noch einige Antworten ausstehen.

## 2.3 Magnetische Bakterien

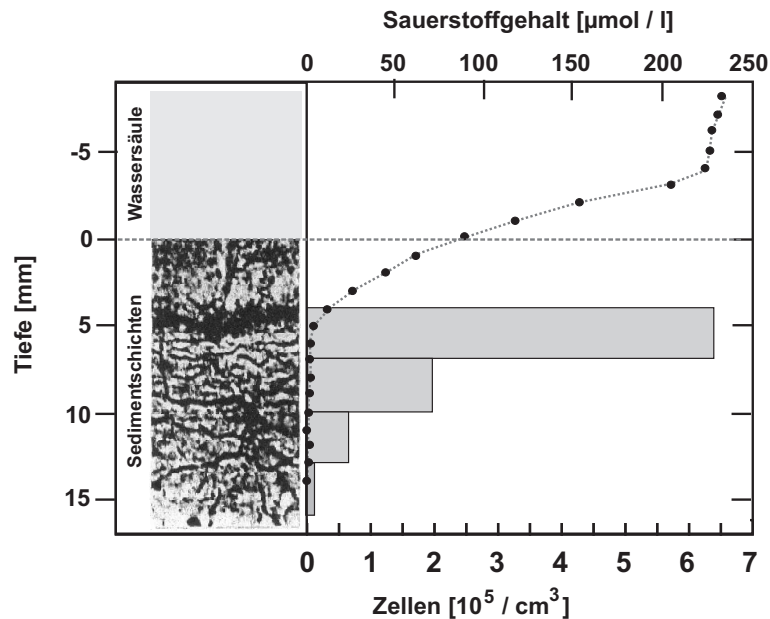
Unter dem Begriff *Magnetische Bakterien* werden gramm-negative, bewegliche Prokaryonten<sup>1</sup> zusammengefasst, die in ihrem Zellinneren magnetische Einlagerungen aufweisen. Man spricht auch in diesem Zusammenhang von *Magnetotaktischen Bakterien*<sup>2</sup>, wenn diese Mikroorganismen eine sogenannte Taxis bezogen auf ein Magnetfeld zeigen. Meist werden diese beiden Begriffe aber synonym verwendet. Unter Taxis versteht man allgemein eine gerichtete Bewegung von Mikroorganismen aufgrund von Umweltreizen. Erstmals wurde dieses

<sup>1</sup>*Prokaryonten* bezeichnet einzellige Lebewesen, die keinen Zellkern und nur rudimentäre Zellkompartimente aufweisen. Sie befinden sich in Abgrenzung zu *Eukaryonten*, ein- und mehrzellige Lebewesen mit Zellkernen und -kompartimenten und *Archea*, Urformen der Bakterien. In die Gruppe der Prokaryonten fallen alle Bakterien.

<sup>2</sup>Ursprünglich klassifizierte man die ersten Bakterien, die magnetische, intrazelluläre Einlagerungen aufwiesen, nach dem vermuteten Rezeptionsmechanismus (siehe Kapitel 2.4) der Magnetotaxis, als *Magnetotaktische Bakterien*. Dies wurde auf den Begriff Magnetische Bakterien verallgemeinert.

Phänomen von Richard P. Blakemore beschrieben, der als erster einen Stamm magnetotaktischer Bakterien isolierte, beschrieb und ihre magnetischen und mikrobiologischen Eigenschaften aufklärte [17], [18], [19].

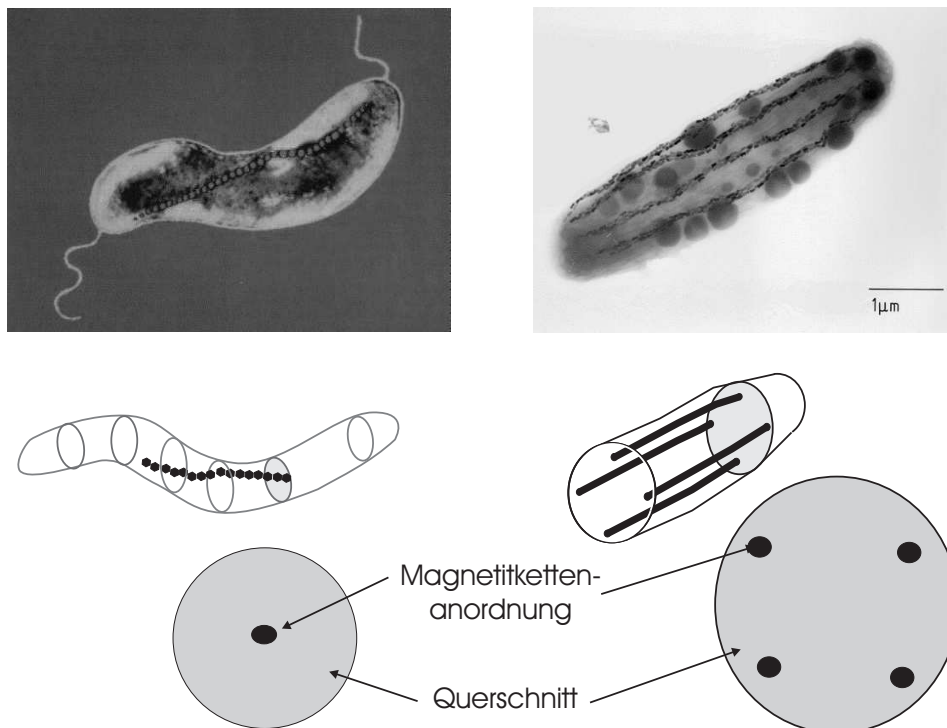
Magnetische Bakterien kommen in Sedimenten ebenso wie in der Süß- bzw. Meerwassersäule vor, wo sie meist die Übergangszone zwischen sauerstoffarmen und -reichen Gebieten (OATZ = *Oxic-Anoxic-Transition Zone*) bevölkern.



**Abbildung 2.6:** Vertikale Verteilung des magnetischen Bakteriums *MAGNETOBACTERIUM BAVARICUM* in den Sedimentschichten des Chiemsees in Bayern. Die Balken zeigen Zählungen für verschiedene Tiefen vorgenommen in Schritten von jeweils 3 mm. Die Sauerstoffkonzentration wurde gemessen in einem Intervallabstand von 1 mm (Kurve mit Kreisen). Der Übergang von Sedimentschichten zur Wassersäule wird als 0 mm (gestrichelte Linie) gesetzt (nach [20]).

Sie sind meist nicht strikt anaerob, d.h. sie meiden zwar hohe Sauerstoffkonzentrationen, diese sind für sie aber nicht in dem Maße giftig wie für strikte Anaerobier<sup>3</sup>. Natürliche Populationen setzen sich aus verschiedenen morphologischen Formen zusammen: man kennt Kokken, Stäbchen, Spirillen, aber auch

<sup>3</sup>Es werden in der Mikrobiologie aufgrund der Affinität zur Konzentration von Sauerstoff im Medium folgende Einteilungen getroffen: *Aerobier*, diese leben unter Sauerstoffkonzentrationen zwischen 1 bis 20 vol %, *Anaerobier*, die unter Ausschluß von Sauerstoff existieren und *Mikroaerophile*, die bei reduzierten Sauerstoffanteilen in Luft oder Boden optimal wachsen. Desweiteren unterscheidet man noch zwischen obligaten und strikten Vertreter der beschriebenen Einteilung. Von strikten Anaerobier spricht man beispielsweise, wenn ein Vorhandensein von Sauerstoff zum Zelltod führen kann.



**Magnetospirillum magnetotacticum**

**Magnetobacterium bavaricum**

**Abbildung 2.7:** Fotos zweier exemplarischer Vertreter von magnetischen Bakterien : Rechts, *Magnetobacterium bavaricum* und links, *Magnetospirillum magnetotacticum*. Die Bilder zeigen die verschiedenen möglichen Erscheinungsformen und auch Größen von magnetischen Bakterien; im rechten Fall als Stäbchen und als Spirillen (links) (Bilder aus [21]). *Mikrospirillum magnetotacticum* ist mit durchschnittlich  $3\mu\text{m}$  deutlich kleiner als *M. Bavaricum*, welches ein Durchschnittsvolumen von  $\text{ca. } 25.8 \pm 4.1 \mu\text{m}^3$  aufweisen kann [22]. Markantester Unterschied zwischen diesen beiden Arten ist die unterschiedliche Form, Größe und Verteilung von Magnetosomenketten (siehe untere Skizzen).

kugelförmige Zellaggregate. In Abbildung 2.7 sind zwei typische Vertreter gezeigt: im rechten Bild, *Magnetobacterium bavaricum* und links, *Magnetospirillum magnetotacticum*. Der markanteste Unterschied ist vor allem in der Größe, Form und Verteilung der Magnetosomen in der Zelle festzustellen. Während in *Magnetospirillum magnetotacticum* eine einzelne Kette mit Magnetosomen entlang der Längsachse des Spirillums angeordnet ist, können dies bei *Bavaricum* mehrere Kettenagglomerate (zwischen 3 und 5 Ketten und mehr) entlang der Zellachse sein. Bei genauerer, mikroskopischer Betrachtung der Kettendetails in Abbildung 2.7 rechts oben, erkennt man auch, daß die Magnetosomen hier dicht

beieinander liegend in einer Agglomeratkette mehrere Einzelteilketten bilden. Näheres zur Morphologie dieses interessanten Stammes findet man in [23], [24]. Zellen magnetischer Bakterien sind praktisch immer begeißelt, was sie eigenbeweglich macht. Die Begeißelung kann entweder unipolar (d.h. an nur einem Zellpol) oder bipolar (an zwei gegensätzlichen Zellpolen) sein. Interessant zu erwähnen ist, daß trotz der großen Vielfalt und entgegen aller Anstrengung von Seiten der Mikrobiologie, nur sehr wenige Arten von Magnetischen Bakterien zur Zeit in Reinkultur<sup>4</sup> gezüchtet werden können (siehe z.B. [25]).

Zur Isolierung und Darstellung von magnetischen Bakterien in Reinkultur werden verschiedene Verfahren angewandt. Üblicherweise trennt man die magnetische Zellfraktion von restlichen in einer Probe enthaltenen Bakterienstämmen und Organismen durch Anlegen eines magnetischen Feldes. Anschließend werden diese in einem auf die Kultur angepassten Medium angereichert (siehe z.B. [25], [26], [18]).

Magnetische Bakterien sind schon seit Jahrmillionen Teil verschiedener Ökosysteme, was entdeckte fossilierte Zellreste und Magnetosomenkristalle belegen [27]. Man spricht auch von Magnetofossilien. Diese Funde ermöglichen einen detaillierten Rückblick in die Erdgeschichte insbesondere hinsichtlich der Veränderungen des Erdmagnetfeldes (Paleomagnetismus) [8]. Dabei unterscheidet man Kristalle biogenen und nicht biogenen Ursprungs. Biogene Magnetitkristalle wurden unter Einfluss von Bakterien oder Mikroorganismen gebildet und können durch elektronenmikroskopische und magnetische Untersuchungen von nicht biogenen Magnetitkristallen unterschieden werden. Analyse Kriterien sind in diesem Zusammenhang die Größenverteilung und die besondere Morphologie von biogenen Magnetitkristallen. Hier wird klar, daß eine Einordnung der Magnetofossilien einen wichtigen Beitrag zum Verständnis der Frühgeschichte leisten kann. Die ältesten Funde sind bis zu 50 Millionen Jahre alt [28] und stammen aus Tiefseesedimenten des Atlantiks. Vor kurzer Zeit erregten Funde von Magnetitkristallen mit angeblich biogenem Ursprung, gefunden auf dem Marsmeteoriten ALH84001 viel Aufsehen und hitzten eine Diskussion zum ersten angeblichen Beweis von möglichem außerirdischen Leben an. Im Anhang findet sich dazu eine knappe Übersicht. Interessant in diesem Zusammenhang ist die Diskussion und Überlegungen zum Ursprung des Lebens auf der Erde [29].

Zusammenfassend betrachtet bilden magnetische Bakterien keinen exotischen Sonderfall, sondern stellen in bestimmten Ökosystem teilweise eine dominierende Art von Mikroorganismen in einer Population dar. Die Morphotypen und phylogenetische Diversität von magnetischen Bakterien wurde erst in den letz-

---

<sup>4</sup>Zum Begriff der Reinkultur wird auf Kapitel 3 verwiesen.

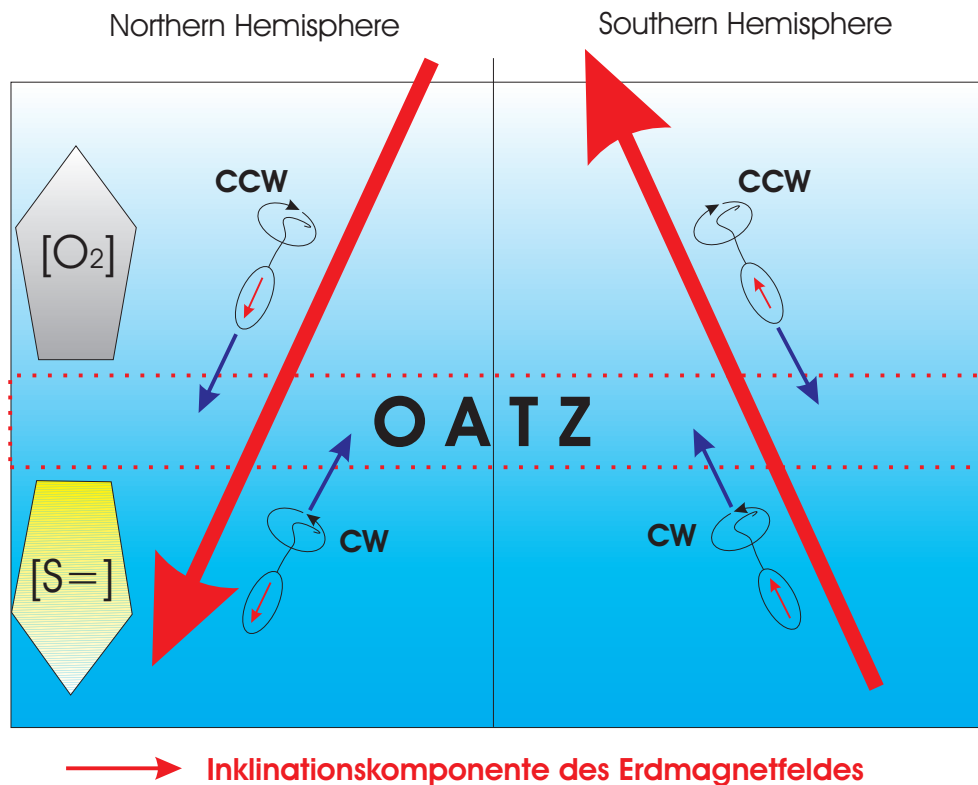
ten Jahren erkannt. Zu einer weiterführenden und genaueren Betrachtung sei auf [22] und [30] verwiesen.

## 2.4 Der Mechanismus der Magnetotaxis

Der biologische und evolutionäre Vorteil für magnetische Bakterien, Magnetitkristalle intrazellulär zu synthetisieren und einzulagern hängt vor allem mit ihrer Affinität zu geringeren Sauerstoffkonzentrationen zusammen. Richard Blakemore schlug bereits kurz nach seiner Entdeckung im Jahre 1975 von Magnetischen Bakterien einen Taxismechanismus vor, der eine Erklärung dafür geben konnte [17]. Anschließend konnte gezeigt werden [32], daß sich die Bakterien *passiv* wegen ihres magnetischen Dipolmomentes im Magnetfeld ausrichten und dann *aktiv* entlang der Feldlinien schwimmen. Unter natürlichen Bedingungen ist die Komponente, die für das Ausrichten der Bakterien verantwortlich ist, die im Abschnitt zum Erdmagnetfeld erwähnte *Inklination* (siehe Kapitel 2.1).

Der im Folgenden beschriebene Mechanismus der Magnetotaxis hat sich bei magnetischen Bakterien als Erklärung bewährt (siehe Abbildung 2.8, nach [22] und [33]). Beweglich werden magnetische Bakterien, wie die meisten frei schwimmenden Bakterien durch die Rotation ihrer Flagellen oder Geißeln. Die Schwimmrichtung, also parallel oder antiparallel zum Magnetfeld, wird bestimmt durch die Rotationsrichtung der Flagellen (in Abbildung 2.8 mit cw clockwise = im Uhrzeigersinn oder ccw counterclockwise = gegen den Uhrzeigersinn bezeichnet). Als Vorgabe für die Rotationsrichtung wirkt ein weiterer Sensormechanismus, der Mechanismus der Aerotaxis (die Orientierung erfolgt nach der Sauerstoffkonzentration) der Hand in Hand mit der Magnetotaxis zur Orientierung der Bakterien dient (*Magneto-Aerotaxis*). Haben Zellen einmal die optimalen Bedingungen durch diese kombinierten Mechanismen erreicht, bewegen sie sich nicht mehr weiter und heften sich u.U. an Sedimentpartikel oder Schwebeteilchen bis sich die Bedingungen wieder ändern. Die Magnetotaxis reduziert also ein dreidimensionales Problem der Suche nach optimalen Bedingungen hinsichtlich der Sauerstoffkonzentration, auf ein eindimensionales Schwimmen entlang der Feldlinien des Erdmagnetfeldes. So schwimmen Zellen nur auf oder ab und erhöhen damit die Effektivität beim Finden des Optimums. Diese Theorie wird bestätigt durch die vorwiegend auf der Nordhalbkugel anzutreffenden *nord-suchenden Bakterien* (d.h. Schwimmrichtung wäre zum Nordpol einer Kompassnadel ausgerichtet), während auf der Südhalbkugel die *Südsuchenden* überwiegen (siehe Abbildung 2.8). Wegen des negativen und positiven Vorzeichens der geomagnetischen Inklination auf der nördlichen bzw. auf der südlichen He-





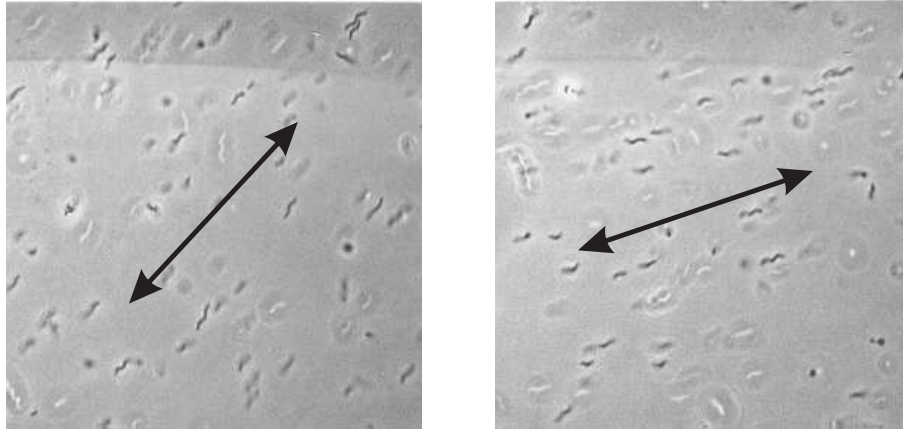
**Abbildung 2.8:** Der Mechanismus der polaren Magneto-Aerotaxis: Die OATZ (= Oxic Anoxic Transition Zone) stellt die Übergangszone von sauerstoffreichen (oberhalb) zu sauerstoffarmen (unterhalb der OATZ) Schichten in der Wassersäule dar. Die Inklination des Erdmagnetfeldes ist um einen bestimmten Betrag zur Senkrechten geneigt, abhängig von der geographischen Breite (siehe Kapitel 2.1). Damit gibt die Inklination eine Vorzugsrichtung vor. Die Bakterien erfahren wegen ihres magnetischen Dipolmomentes eine passive Ausrichtung entlang der magnetischen Feldlinien und schwimmen zur OATZ, wo die optimalen Sauerstoffbedingungen für sie vorliegen. Ganz links sind der Sauerstoff- und der Schwefelgradient (reduzierende Umgebung) angedeutet. Sowohl auf der Nord- als auch auf der Südhalbkugel schwimmen Bakterien aufgrund dieses Mechanismus von sauerstoffreichen Gebieten in die OATZ durch Vorwärtsbewegung mit einer Flagellenbewegung entgegen dem Uhrzeigersinn (ccw counterclockwise). In Zonen niedriger Sauerstoffkonzentration schwimmen sie rückwärts mit einer Flagellenbewegung im Uhrzeigersinn (cw clockwise). Nach [22], [33].

misphäre schwimmen damit auf beiden die Zellen nach unten [34], [33].

Das ursprüngliche Modell der Magnetotaxis wurde letztendlich zum Modell

der Magneto-Aerotaxis erweitert. Aber erst nachdem man an verschiedenen Reinkulturen magnetischer Bakterien mit unterschiedlichen Morphotypen Untersuchungen hinsichtlich des Verhaltens im Magnetfeld gemacht hatte, wurde klar, dass zwei unterschiedliche Arten von Orientierungsmechanismen vorhanden waren, nämlich *polare* und *axiale Magneto-Aerotaxis* (siehe Abbildung 2.10 und [22]).

- Die *Axiale Magneto-Aerotaxis* ist gekennzeichnet durch eine Ausrichtung entlang eines Magnetfeldes und dem Schwimmen in beide (!) Richtungen des Feldes (parallel und antiparallel zum Feld), d.h. das Feld gibt nur eine Bewegungsachse vor. Ist ein Sauerstoffgradient vorhanden, bestimmt dann die Aerotaxis die Richtung der Bewegung hin zu optimalen Sauerstoffbedingungen. Die axiale Magneto-Aerotaxis tritt bevorzugt bei Süßwasser-Spirillen u.a. auch bei *Magnetospirillum magnetotacticum* auf, ist aber auch bei anderen mikroaerophilen oder anaeroben Chemoheterotrophen (Energieerzeugung erfolgt über chemische Reaktionen) oder chemolithoautotrophen Bakterien zu finden. In den meisten Habitaten stellt diese Form aber eine Minderheit bezogen auf alle magnetotaktischen Bakterien dar. Die Kombination einer passiven Ausrichtung entlang geomagnetischer Feldlinien und einer aktiven aber zeitlich begrenzten aerotaktischen Reaktion verhilft den Organismen zu einem effizienten Mechanismus zum Auffinden der optimalen Bedingungen in ihrem Lebensraum 2.10.
- Bei der *Polaren Magneto-Aerotaxis* schwimmen die Mikroorganismen ausschließlich in die selbe Richtung des magnetischen Feldes, was letztendlich zu einer Anhäufung der Bakterien an einem Pol führt. Hier gibt das magnetische Feld also sowohl die Achse als auch die Richtung der Bewegung vor. Dem Ganzen scheint ein Sensormechanismus mit zwei Zuständen zugrunde zu liegen, der die Richtung der Flagellenrotation bestimmt. Dies führt entweder zu parallelem oder antiparallelem Schwimmen entlang der magnetischen Feldlinien. Bei höheren Sauerstoffkonzentrationen befindet sich das Bakterium dann praktisch in einem oxidierten Zustand und schwimmt parallel zum Magnetfeld. Bei niedrigeren Konzentrationen ist es in einem reduzierten Zustand, was zu einer Umkehr in der Flagellenrotation und einem antiparallel orientiertem Schwimmen führt. Dieser Mechanismus bewirkt, daß der Sauerstoffgradient korrekt zum Magnetfeld wahrgenommen wird, so daß die Zellen in die Richtung orientiert werden, um entweder reduzierte oder oxidierte Bedingungen vorzufinden. Von diesem Redoxsensor wird vermutet, daß er dem FMR Transkriptionsfaktor ähnlich ist, der in *Escherichia coli* und anderen Bakterien gefunden wurde.



**Abbildung 2.9:** Phasenkontrastaufnahme im Hellfeld einer unfixierten Kulturprobe von *Magnetospirillum magnetotacticum* bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes (Pfeilrichtung). Die bei beiden Bildern erkennbare Vorzugsrichtung der magnetischen Fraktion der Kultur weist auf den axialen Magneto-Aerotaxis Mechanismus hin. Die Aufnahmen wurden bei verschiedenen Gesichtsfeldern aufgenommen.

Diese Form der Magneto-Aerotaxis tritt vor allem bei magnetischen Kokken auf. Sie ist die mit Abstand verbreitetste Form der Magneto-Aerotaxis bei natürlich vorkommenden magnetotaktischen Bakterien.

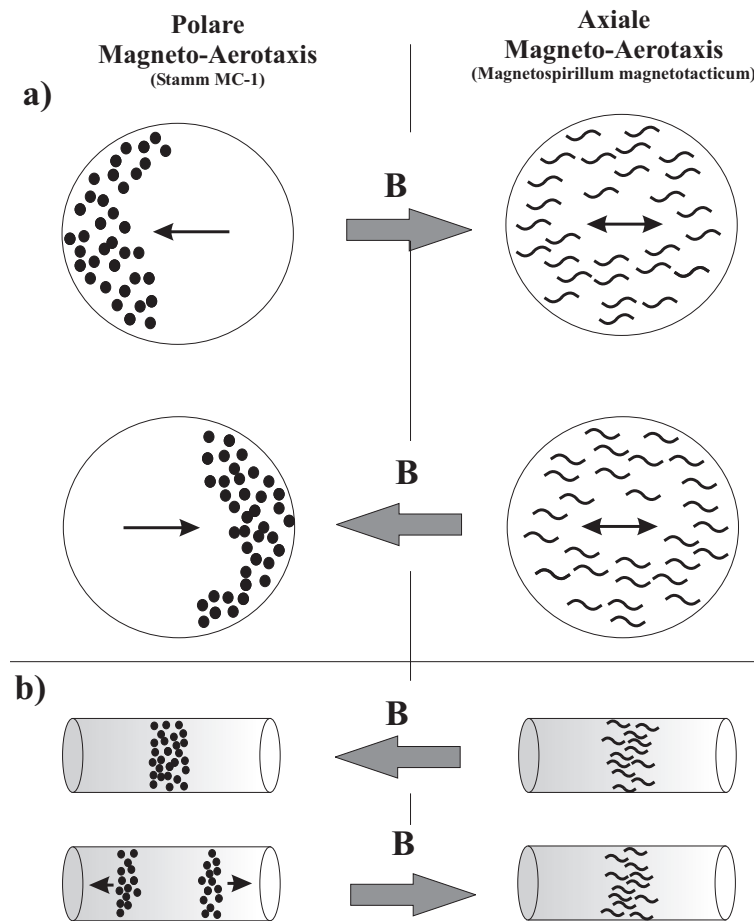
Dem Mechanismus des passiven Ausrichtens im Falle der Magnetotaxis, liegt folgendes physikalische Modell zugrunde (aus [30]). Voraussetzung dafür, daß sich die Bakterien wegen ihrer magnetischen Momente ausrichten, ist, daß die zufällige thermische Bewegung, trotz der geringen Feldstärke des Erdmagnetfeldes ( $\approx 0.5$  gauss) überkompensiert werden kann. Die durchschnittliche kinetische Energie aufgrund der thermischen Bewegung berechnet sich mit

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (2.5)$$

wobei  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{erg}{K}$  die Boltzmannkonstante bezeichnet. Bei Raumtemperatur wird  $\langle E_{kin} \rangle_{T=300K} = 4.14 \cdot 10^{-14} \frac{erg}{K}$ . Liegt ein äußeres Magnetfeld  $\mathbf{B}$  an, so hat ein Dipol mit dem magnetischen Moment  $\mu$  die potentielle Energie

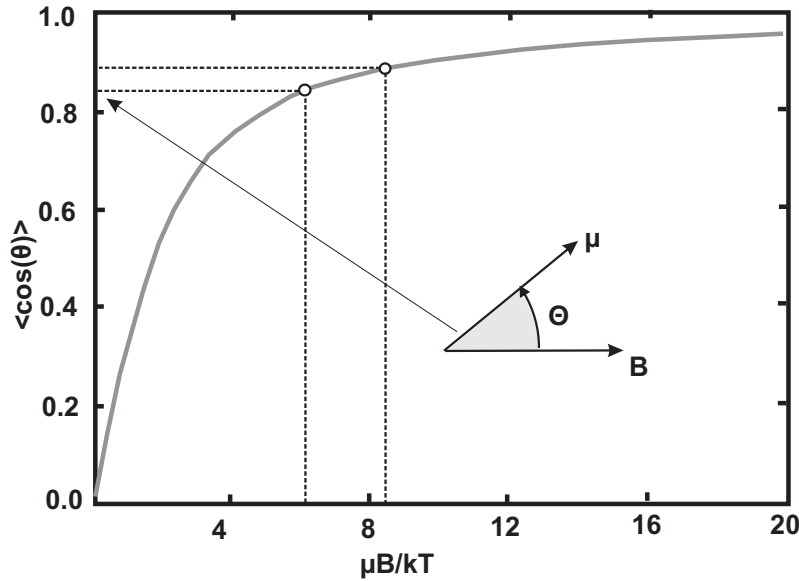
$$E_{pot} = \mu \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cdot \cos \theta, \quad (2.6)$$

wobei  $\theta$  den Winkel zwischen äußerem Feld  $\mathbf{B}$  und magnetischem Moment  $\mu$  darstellt. Allgemein kann die Ausrichtung der Bakterien als Reaktion auf ein



**Abbildung 2.10:** Die zwei Typen der Magneto-Aerotaxis: (a) Schematische Darstellung der polaren Magneto-Aerotaxis des Stammes MC-1 und des axialen magnetotaktischen Verhaltens von *Magnetospirillum magnetotacticum* in Wassertropfenproben unter dem Mikroskop (**B** Magnetfeld; Pfeil zeigt nach magnetisch Nord). Bei Stamm MC-1 erkennt man die nordsuchende Orientierung und Agglomeration an der jeweiligen Tropfenseite. *Magnetospirillum magnetotacticum* dagegen wird ausgerichtet und schwimmt in beide Richtungen entlang der Feldlinien. (b) Veranschaulichung der aerotaktischen Bänder der Stämme MC-1 und *Magnetospirillum magnetotacticum*. Weitere Erklärung im Text. Nach [22].

äußeres Magnetfeld mit Zuhilfenahme der *Langevinschen Theorie des Paramagnetismus* näherungsweise verstanden werden. Durch das äußere Feld wirkt ein Drehmoment  $\mathbf{d} = \mu \times \mathbf{B}$  auf das magnetische Bakterium, daß einen kleinen Permanentmagneten darstellt. Man erhält einen vernünftigen Wert für die Ausrichtung der Bakterien, wenn gilt



**Abbildung 2.11:** Die Langevinfunktion in Abhängigkeit vom Parameter  $x = \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$ . Sie veranschaulicht die durchschnittliche Ausrichtung einer Zelle mit magnetischem Moment  $M$  in einem Magnetfeld  $B$ . Die Punkte markieren die durchschnittlichen Ausrichtungen von *M. magnetotacticum* und dem Stamm MV-1 in einem  $50 \mu T$  Feld bei  $300 K$ . Das magnetische Moment der Zelle wurde durch Elektronenholographie bestimmt. Nach [30].

$$\mu B \simeq k_B T, \quad (2.7)$$

also sich die beiden Energiebeiträge die Waage halten, bzw. die magnetische Energie größer als die Thermische wird. Die Langevinsche Theorie berücksichtigt die Ausrichtung von nichtwechselwirkenden Dipolen in einem magnetischen Feld gegen eine thermische Bewegung. Ein näherungsweise Maß für die Ausrichtung der magnetischen Bakterien ergibt sich durch den Mittelwert der Projektion des magnetischen Momentes auf die Feldrichtung des äußeren Feldes

$$\langle \cos \theta \rangle = \mathcal{L}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu B} \quad (2.8)$$

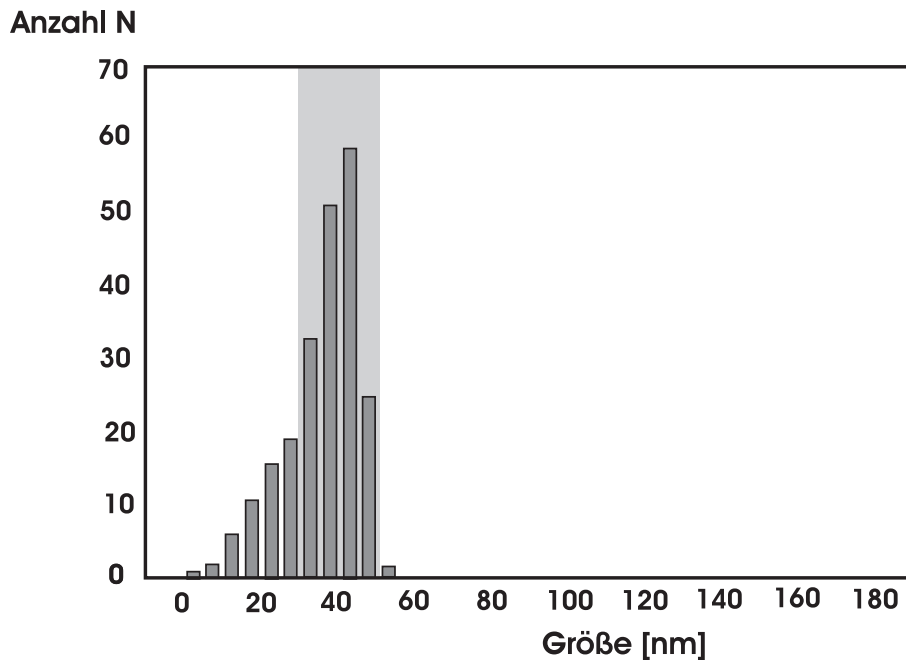
wobei hier  $\mathcal{L}$  die Langevinfunktion bezeichnet. Geht man von einem remanenten Moment eines eindomänen Magnetitkristalls von  $480 \text{ gauss/cm}^3$  aus, so ergibt dies ein totales remanentes Moment für eine Kette von 22 Magnetosomen von  $\mu = 1.3 \cdot 10^{-12} \text{ emu}$  [32]. Bei Raumtemperatur erhält man für  $\mu B = 6.5 \cdot 10^{-13} \text{ erg}$  ( $\text{erg} = 10^{-7} J$ ) und für  $k_B T = 4.1 \cdot 10^{-14} \text{ erg}$ . Das bedeutet für das Verhältnis  $\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) \simeq 16$  und schließlich für  $\langle \cos \theta \rangle > 0.9$ . Jedes Bakterium mit einer

Anzahl von mindestens 3 bis 4 Magnetosomen pro Zelle, besitzt demnach ein ausreichendes magnetisches Moment, um im Erdmagnetfeld bei Raumtemperatur ausgerichtet zu werden. Die Kettenanordnung der Magnetosome maximiert soweit als möglich dieses Moment. Betrachtet man  $\mathcal{L}\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$  für verschiedene Fälle, so erkennt man, daß für einen Wert des Parameters  $x = \left(\frac{\mu B}{k_B T}\right) < 1$  nur noch eine schlechte Ausrichtung der Bakterien erfolgt. Ist die Anzahl der Magnetosomen zu gering, ist die Ausrichtung und die Migration entlang der Feldlinien nicht ausreichend. Auf der anderen Seite ist eine zu große Anzahl an Magnetosomen ebenfalls unökonomisch, da die Ausrichtung nicht signifikant verbessert wird. Dies ist auch am Verlauf der Langevinfunktion ersichtlich. Überschreitet der Parameter  $\left(\frac{\mu B}{k_B T}\right)$  den Wert 6, kann die Ausrichtung nicht mehr wesentlich weiter vorangetrieben werden. Hier zeigt sich ein Limit in der Größe der verwendeten Magnetitkristalle. Die Synthese der Magnetitkristalle stellt in Bezug auf Größe und Anzahl somit ein Optimum für die Bakterien dar [35].

## 2.5 Magnetsomen

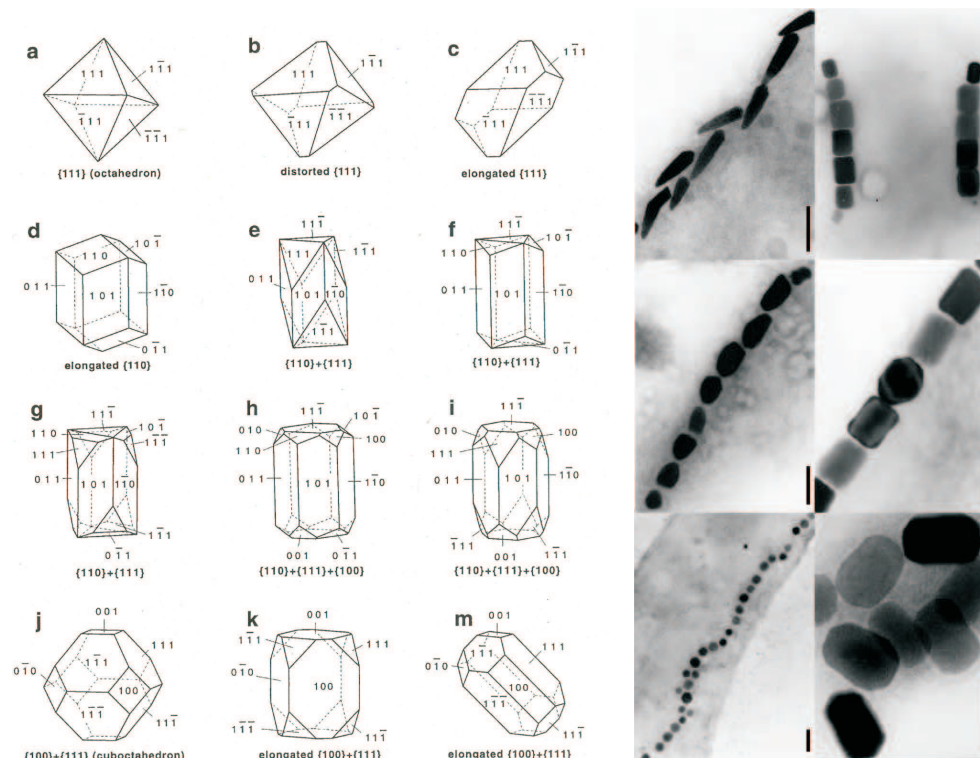
Alle magnetotaktischen Bakterien enthalten sogenannte Magnetosomen, intrazelluläre Strukturen, welche verantwortlich für das magnetische Dipolmoment der Zelle und organelle Grundlage für den Mechanismus der Magnetotaxis sind. Bei Bakterien, also Prokaryonten, stellen sie praktisch eine einmalige Sonderform einer Zellorganelle<sup>5</sup> dar, die eigentlich nur bei eukaryontischen Zellen vorkommen. In diesem Zusammenhang empfiehlt es sich aber von einem Zellkompartiment zu sprechen. Die Magnetosomen bestehen aus Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) oder Greigit ( $Fe_3S_4$ ) Kristallen, die umgeben sind von einer Phospholipid Doppelschicht ähnlich der in der Zellmembran. In dieser Magnetosomenmembran eingelagert sind verschiedenartige Proteine, von denen vermutet wird, daß sie verantwortlich sind für die Biomineralisation der betreffenden mineralen Phase [37]. Es gilt als erwiesen (z.B. [25] oder [38]), daß die Magnetosomenkette über die Membran innerhalb der Zelle fest verankert ist. Jede magnetotaktische Art oder jeder Stamm synthetisiert ausschließlich entweder Magnetit oder Greigit. Im Folgenden soll vor allem auf Magnetit und Magnetosome aus diesem Material eingegangen werden, weil die in dieser Arbeit untersuchten Stämme

<sup>5</sup>Zellorganellen im eigentlichen Sinne treten ausnahmslos praktisch nur bei eukaryontischen Zellen auf. Beispiele sind der Zellkern, die Mitochondrien oder ähnliches. Bei Prokaryonten wie Bakterien gibt es an sich keine vergleichbaren Zellorganellen. Magnetosome stellen neben den häufiger anzutreffenden Einlagerungen von organischem und anorganischem Material eine analoge Form zu eukaryontischen Zellorganellen dar. Aus diesem Grund empfiehlt sich die Bezeichnung Zellkompartiment.



**Abbildung 2.12:** Verteilung der Größe von Magnetitkristallen in *Magnetospirillum magnetotacticum* nach Zählung in Reinkultur. Man erkennt, dass ca.  $\frac{3}{4}$  ( $\approx 74.4\%$ ) der Kristalle zwischen 30 und 50 nm groß sind (grauer Bereich). Wesentlich größere Kristalle kommen gar nicht vor und kleinere in geringerer Zahl stellen meist neu synthetisierte Kristalle dar. Zeichnung nach [36].

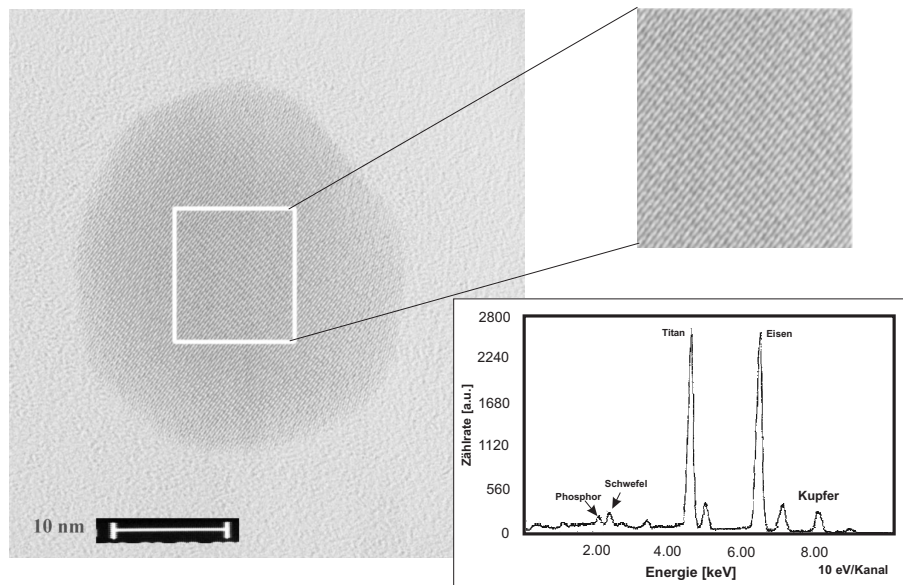
von magnetischen Bakterien ausschließlich dieses Mineral einlagern. Die Größen der einzelnen Kristalle (siehe Abbildung 2.12) schwanken je nach Organismus und Material von 35 nm bis 120 nm und bewegen sich demnach im eindomänigen Bereich von Magnetit und Greigit (siehe unten). Diese einzelnen Kristalle bilden meist Ketten von durchschnittlich 20 Magnetosomen, die entlang der Zellachse orientiert sind. Es wurde vornehmlich nur jeweils eine Magnetosomenkette in magnetischen Bakterien gefunden. Dies gilt insbesondere für die Stämme *Magnetospirillum magnetotacticum* und *Magnetospirillum gryphiswaldense*. Es gibt aber auch Fälle, wo mehrere Ketten in spezieller Anordnung in einer Zelle vorliegen (*Magnetobacterium bavaricum* siehe Kapitel 2.3). In der Abbildung 2.13 erkennt man die vielfältigen Erscheinungsformen der Magnetosomenkristalle abhängig von Stamm oder Art der Bakterien. Es gibt neben der vorherrschenden kubooktahedralen Form auch nahezu kugelförmige ebenso wie geschoss- oder pfeilartige Kristalle. In dieser Arbeit ist aber ausschließlich die kubooktahedrale Form von Bedeutung (siehe Abbildung 2.15), da sie in den



**Abbildung 2.13:** Darstellung der verschiedenen idealisiert angenommenen Kristallhabiti (a-m) für Magnetsomen. Besonders wichtig, vor allem in dieser Arbeit, ist die kubooktahedrale Form (j). Die genaue Kristallmorphologie kann bei magnetotaktischen Bakterien durch elektronenmikroskopische Untersuchungen identifiziert werden. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen auf der rechten Seite deuten die mannigfaltigen Formen von unterschiedlichen Magnetsomenkristallen in Bakterien an. Aus [36].

Stämmen *Magnetospirillum magnetotacticum* und *Magnetospirillum gryphiswaldense* vorkommt. Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie und EDX Untersuchungen zeigen, daß das Magnetit in Magnetsomen einkristallin ist und verhältnismässig hohe strukturelle Perfektion aufweist (siehe Abbildung 2.14). Statistische Analysen zeigen enge, nicht symmetrische Größenverteilungen (siehe Abbildung 2.12). Diese weichen von Verteilungen künstlicher Kristalle in Bezug auf Größe und Aspektverhältnis ab, so daß man Kristalle biogenen und künstlichen Ursprungs dadurch unterscheiden kann. Während magnetotaktische Bakterien aus dem Süßwasser eher Magnetit enthalten, findet man in vielen marinen Bakterien Eisensulfid-Magnetsome (hauptsächlich Greigit). Da es bisher aber noch nicht gelungen ist, Reinkulturen von Bakterien mit Greigitkristallen zu erhalten, ist das Wissen dazu eher begrenzt.

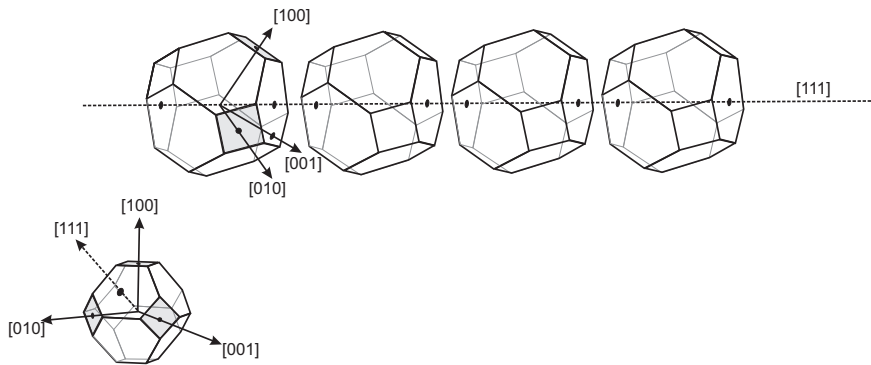




**Abbildung 2.14:** Hochauflösende TEM-Aufnahme eines gereinigten und isolierten Magnetosoms, aufgenommen bei 300 kV. Das Teilchen hat einen Durchmesser von ungefähr 26 nm. Man erkennt, daß das Magnetosom einkristallin ist und keine Dislokationen oder Stapelfehler aufweist. Rechts oben ist ein vergrößerter Ausschnitt gezeigt, der den atomaren Schichtaufbau verdeutlicht. Unten ein EDX Spektrum zur Elementbestimmung: Deutlich ist der Eisenpeak auszumachen. Der Titanpeak stammt vom Titanfilmmaterial, der Kupferpeak von den verwendeten Kupfernetzen.

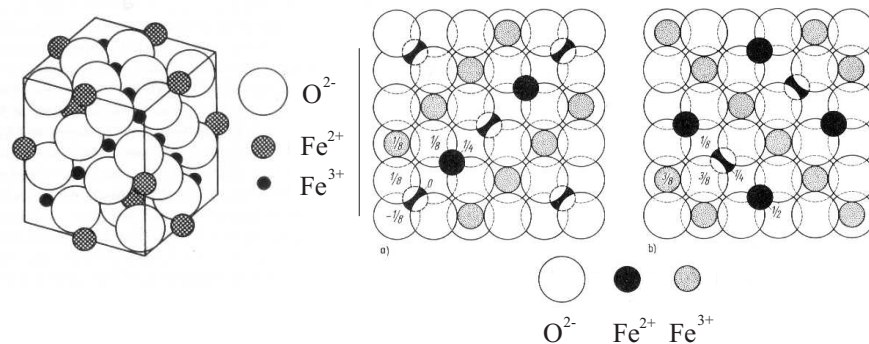
### 2.5.1 Magnetische Besonderheiten von Magnetit

In diesem und den nächsten Abschnitten sollen die physikalischen Grundlagen, die dem bakteriellen Magnetismus zugrunde liegen und dazu führen, daß Bakterien ein permanentes Dipolmoment besitzen, eingehender erörtert werden. Dabei wird ausschließlich auf Magnetit eingegangen. Es ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende biogene Mineral und wird insbesondere von dem in dieser Arbeit untersuchten magnetischen Stamm *Magnetospirillum magnetotacticum* synthetisiert. Darüber hinaus ist es auch durch die Kultivierbarkeit der betreffenden Organismen für wissenschaftliche Untersuchungen leichter zugänglich als beispielsweise Greigit. Magnetit weist kristallographisch eine Spinellstruktur auf (siehe Abbildung 2.16). Der Name leitet sich ursprünglich von dem Mineral Spinell  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ab und wurde als Bezeichnung für alle Verbindungen der allgemeinen Form  $\text{A}_2\text{BX}_4$  mit diesem kristallografischen Strukturtyp übernommen. Dabei bezeichnet A und B Kationen von nahezu 30 verschiede-



**Abbildung 2.15:** Veranschaulichung der idealisierten kristallografischen Kettenform mit den Magnetosomen als Kubooktaeder angenommen. Die Kettenachse ist entlang der  $[111]$  Richtung der Kristalle, was auch der leichten Richtung der Magnetisierung von Magnetit entspricht.

nen Elementen mit unterschiedlichen Valenzzuständen, während X meist für Sauerstoff steht. Typische Beispiele sind die Ferrite, zu denen auch Magnetit zählt. Unter Ferriten versteht man Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $MO \cdot Fe_2O_3$ . Dabei bezeichnet M ein zweiwertiges Metallion wie beispielsweise  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  oder  $Fe^{2+}$ . Die Sauerstoffatome bilden ein kubisch flächenzentriertes Gitter (fcc) in dem die kleineren Metallionen zwei unterschiedliche Arten von Plätzen besetzen können. Man unterscheidet die A-Plätze oder Tetraederplätze, welche sich im Zentrum eines von vier Sauerstoffionen gebildeten Tetraeders befinden, von den B-Plätzen bzw. Oktaederplätze, die von sechs Sauerstoffionen auf Plätzen mit Würfelsymmetrie umgeben sind. Illustriert ist dies in Abbildung 2.16. B-Plätze sind doppelt so häufig wie A-Plätze. Folgt man dem Prinzip der Wertigkeiten, so werden unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das Verhältnis der Zahlen von Sauerstoffatomen in der Umgebung von A- und B-Plätzen 2:3 beträgt, die zweiwertigen  $M^{2+}$ -Ionen auf A-Plätzen und die dreiwertigen  $Fe^{3+}$ -Ionen auf B-Plätzen zu finden sein. Diese Ordnung tritt in der Natur u.a. bei Zinkferrit auf und wird als normaler Spinell bezeichnet. Bei dem auch für Magnetit zutreffenden Typ des inversen Spinells sind die B-Plätze mit der Hälfte der A-Ionen vertauscht. Die charakteristische Anordnung der mit unterschiedlicher Wertigkeit versehenen A- und B-Ionen bewirkt die magnetische Erscheinung, die man als Ferrimagnetismus bezeichnet. Denn das effektive magnetische Moment des A-Untergitters ist antiparallel zum effektiven Nettomoment des B-Untergitters gerichtet. Die Fe-Ionen wechselwirken nicht direkt über ihre 3d Orbitale, sondern indirekt über die 2p Orbitale eines Sauerstoffions



**Abbildung 2.16:** Spinellkristallstruktur von Magnetit nach der Kristallstruktur des Minerals Spinell  $MgAl_2O_4$ . Die  $Fe^{2+}$ -Ionen sitzen auf Tetraederplätzen, umgeben von vier Sauerstoffatomen, während die  $Fe^{3+}$ -Ionen auf Oktaederplätzen von sechs Sauerstoffionen umgeben sind. Dies ist die Struktur des sogenannten normalen Spinells. Nach [39] und [40].

miteinander. Dabei ist die Größenordnung der Austauschwechselwirkung bestimmt durch den Abstand zwischen Eisen und Sauerstoffionen und den entsprechenden Bindungswinkeln. Das Phänomen der indirekten Wechselwirkung der beiden relevanten Spingitter über ein drittes Ion bezeichnet man auch als Superaustausch. Superaustausch tritt u.a. bei Antiferromagnetika wie  $MnO$  auf. Die beiden Winkel A-O-A und B-O-B betragen jeweils  $80^\circ$  bzw.  $90^\circ$  und weisen fast keinen Superaustausch auf. Dagegen beträgt der Winkel A-O-B etwa  $125^\circ$ , was eine antiparallele Spinkopplung über Superaustausch ermöglicht<sup>6</sup>. Da beim inversen Spinell gleich viele  $Fe^{3+}$ -Ionen in beiden Gittern vorhanden sind, heben sich ihre Wirkungen auf. Nur die  $M^{2+}$ -Ionen sind demnach für den Magnetismus verantwortlich. Da das Kristallfeld im Falle der Ferrite sehr stark ist, und die Bahndrehimpulsanteile deswegen unterdrückt werden, handelt es sich also um einen reinen Spinnagnetismus der  $M^{2+}$ -Ionen. Am Beispiel des Eisen-Ions  $Fe^{2+}$  im Magnetit findet man bei 6 Elektronen in der 3d Schale 4 ungepaarte Elektronen, entsprechend einem Spinmoment von  $4 \mu_{Bohr}$ . In der Tabelle 1 sind die wichtigsten kristallografischen und magnetischen Eigenschaften von Magnetit und Greigit zusammengefasst und einander gegenübergestellt.

<sup>6</sup>Die Abhängigkeit des Superaustausches vom Winkel macht man sich anhand folgender Überlegung klar: Das vermittelnde Atom hat antiparallel gepaarte Spins in einem p Orbital. Diese werden von den jeweiligen Bindungspartnern nur dann angenommen, wenn diese die jeweils antiparallelen Spins aufweisen.

Eigenschaft	$Fe_3O_4$	$Fe_3S_4$
Kristalltyp	Kubisch (Fd3m Symmetrie) bei $T > 125\text{ K}$ , Monoklin bei $T < 125\text{ K}$	Kubisch (Fd3m)
Gitterkonstante (300K)	0.8396 nm	0.9881 nm
Dichte	5197 $\frac{kg}{m^3}$	4097 $\frac{kg}{m^3}$
Magnetische Ordnung	Ferrimagnetisch	Ferrimagnetisch
$M_S$ (bei 300 K)	480 $\frac{kA}{m}$	80 – 125 $\frac{kA}{m}$
Mag. Moment pro Formeleinheit (bei 0 K)	4.1 $\mu_{Bohr}$	2.2 $\mu_{Bohr}$
Curie Temperatur	853 K	$\sim 603\text{ K}$
Leichte mag. Achsen	$\langle 111 \rangle, T > 131\text{ K}$ $\langle 100 \rangle, 125\text{ K} < T < 131\text{ K}$ c-axis, $T < 125\text{ K}$	$\langle 100 \rangle$
$K_1$ (bei 300 K)	$-1.35 \cdot 10^4 \frac{J}{m^3}$	–
Kristallübergang	$T = 125\text{ K}$	keiner
Mag. Isotropischer Punkt	$T = 135\text{ K}$	keiner

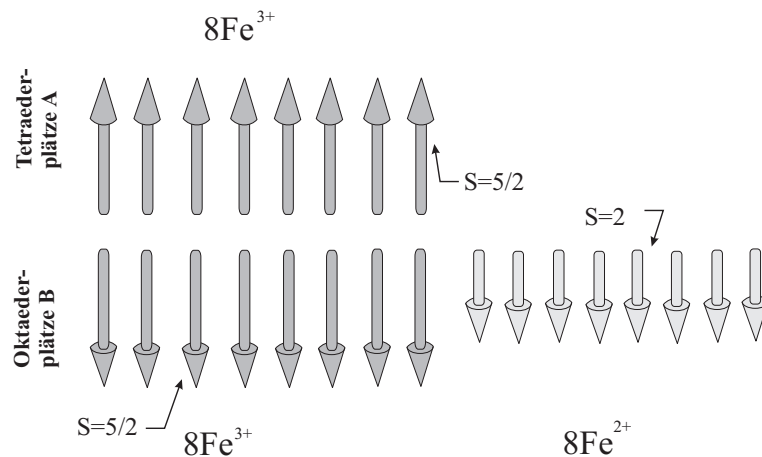
**Tabelle 1.** Magnetische und kristallografische Eigenschaften von  $Fe_3O_4$  und  $Fe_3S_4$ . Nach [41], [42], [43], [44], [45]

$M_S$  = Sättigungsmagnetisierung;  $\mu_{Bohr}$  Bohrsches Magneton,  $K_1$  = magneto-kristalline Anisotropie Konstante. Tabelle nach [30].

Bemerkung: Für Greigit besteht Unsicherheit in Bezug auf die Curie Temperatur, da die Zersetzungstemperatur (beginnend bei 573 K) unterhalb der Curie Temperatur liegt.

Weitere magnetischen Eigenschaften, die dem permanenten zellularen Dipol magnetischer Bakterien zugrunde liegen, sind zusammengefasst in der Tabelle 1. Magnetit, ebenso wie Greigit, ist ferrimagnetisch. Der Hauptunterschied zur ferromagnetischen Ordnung liegt in der ferrimagnetischen Spinbilanz begründet. Diese ist für Magnetit in Abbildung 2.17 veranschaulicht.

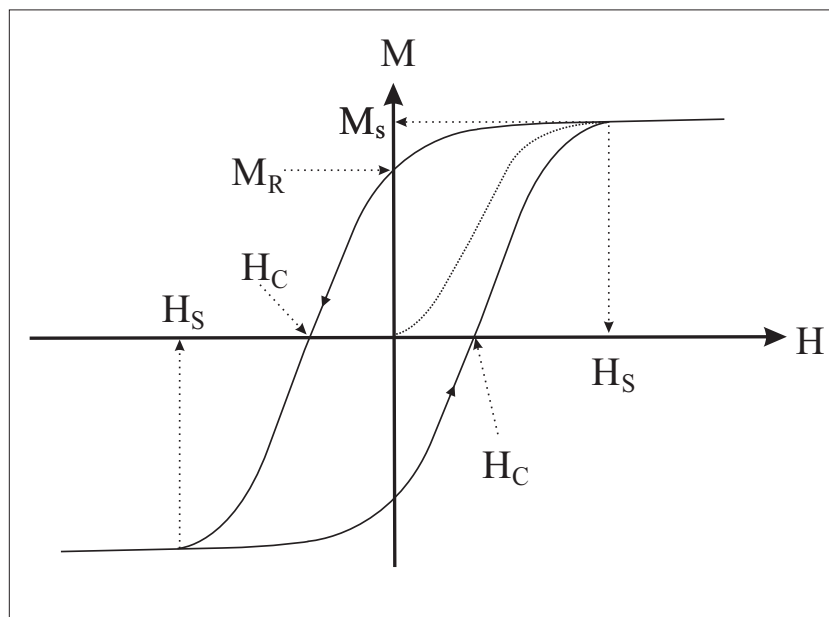
Ferrimagnetische Materialien weisen ebenso wie Ferromagneten kleine Regionen gleichförmiger Magnetisierung auf, sogenannte magnetische Domänen, welche untereinander von Domänenwänden begrenzt sind. Dies sind kleine ausgedehnte Bereiche in denen die Spin Orientierung rasch und kontinuierlich wechselt. Domänen sind klein (im Bereich von 1 bis 100 Mikrometern), aber deutlich größer als atomare Abstände. Die Dicke von Domänenwänden liegt typischerweise zwischen 10 bis 500 nm abhängig von magnetischer Austausch- und Anisotropieenergie des betreffenden Materials.



**Abbildung 2.17:** Die ferrimagnetische Spinordnung in Magnetit,  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die magnetischen Momente der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen heben sich gegenseitig auf. Damit verbleiben nur die Momente der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen. Nach [39].

## 2.5.2 Grundlegende magnetische Größen und Hysterese

Misst man an einer ferri- oder ferromagnetischen Probe die Magnetisierung als Funktion des von außen angelegten Feldes, das bei null beginnt und langsam zunimmt, so erhält man eine Kurve die zunächst stark anwächst und dann in einen Sättigungsbereich übergeht. Man spricht von der sogenannten Neukurve (siehe Abbildung 2.18). Mikroskopisch lässt sich dies mit dem Anwachsen von Domänen, die in Richtung des äußeren Feldes magnetisiert sind, erklären. Domänenwände verschieben sich zunächst reversibel, später irreversibel und lassen ungünstig zum äußeren Feld orientierte Domänen an Größe verlieren. Bei noch größerem äußeren Feld rotiert die Magnetisierung der restlichen Domänen in Feldrichtung und bringt die Probe in den Zustand der Sättigung [46]. Hier ist das gesamte Probenvolumen einheitlich (homogen) magnetisiert. Die dabei wichtigen Größen liest man an der Hysteresekurve ab (siehe Abbildung 2.18). Die Feldstärke, ab der die *Sättigungsmagnetisierung*  $M_S$  erreicht wird, bezeichnet man als *Sättigungsfeldstärke*  $H_S$ . Wird das Feld nun reduziert, so tritt der Effekt ein, daß einem bestimmten äußeren Magnetfeld mehrere, verschiedene Magnetisierungszustände der Probe zugeordnet werden können. Man bezeichnet dieses Phänomen als *Hysterese*. Der Schnittpunkt der Hysteresekurve mit der Ordinate kennzeichnet dabei die *remanente Magnetisierung*  $M_R$ . Diese ist der Quotient aus magnetischem Gesamtmoment und Probenvolumen, nach der Verringerung des äußeren Feldes auf null. Bei weiterer Erhöhung des Feldes, nun in entgegengesetzter Richtung, schneidet die Magnetisierungskurve



**Abbildung 2.18:** Schematische Darstellung von Hystereseschleife und Neu-kurve (gestrichelte Linie): Die Hystereseschleife setzt sich aus der Ummagnetisierungskurve im abnehmenden Feld und zunehmenden Feld zusammen. Gezeigt sind auch die charakteristischen Größen: Die remanente Magnetisierung  $M_R$ , Sättigungsmagnetisierung  $M_S$ , Koerzitivfeldstärke  $H_C$  und Sättigungsfeldstärke  $H_S$ .

die Abszisse bei der Feldstärke, die man als *Koerzitivfeldstärke*  $H_C$  bezeichnet. Die Koerzitivfeldstärke ist demnach der Wert des äußeren Feldes, bei dem die Gesamtmagnetisierung null beträgt.

### Magnetische Energien

Die treibende Kraft zur Bildung von Domänen ist die Minimierung von magnetostatischer Gesamtenergie. Diese Gesamtenergie setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen, die im Rahmen der Theorie des Mikromagnetismus beschrieben werden (nach [46], [47], [48]). Diese Kontinuumstheorie bietet eine Darstellung der Magnetisierungsprozesse in ferro- und ferrimagnetischen Stoffen und erklärt u.a. Domänenstrukturen und Hystereseschleifen. Normalerweise sollten sämtliche nachfolgend beschriebenen Energiebeiträge berücksichtigt werden. Man trennt dabei zwischen lokalen und nicht-lokalen Termen, die sich darin unterscheiden, daß lokale Energiebeiträge auf Energiedichten beruhen, welche durch lokale Werte der Magnetisierungsrichtung gegeben sind. Dagegen haben nicht-lokale Beiträge Abhängigkeiten des Magnetisierungsvektors von allen an-

deren Punkten zur Folge.

- *Austauschenergie*

Die Austauschenergie spielt eine zentrale Rolle bei der Kopplung der Spinnmomente und beruht auf dem Zusammenspiel von Pauli-Prinzip und Coulomb-Wechselwirkung. Dabei wird eine einheitliche Magnetisierungsrichtung begünstigt. Je nach Art des Materials entweder eine parallele oder eine antiparallele Spinorientierung. Weicht der Zustand davon ab, so ist dies mit einem Energieaufwand verbunden, beschrieben durch

$$E_X = A \int \left( (\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2 \right) dV, \quad (2.9)$$

wobei  $A$  die Austauschkonstante (in Einheiten von  $\left[\frac{J}{m}\right]$  oder  $\left[\frac{erg}{cm}\right]$ ) und  $m_i$  mit  $i = x, y, z$  die Komponenten des Magnetisierungsvektors bezeichnen. In Zusammenhang mit der Austauschenergie tritt häufig auch der Begriff der Austauschlänge auf. Sie ist definiert durch

$$l_{Austausch} = \sqrt{\frac{A}{K_d}}. \quad (2.10)$$

hierbei bezeichnet  $K_d$  den Streufeldenergiekoeffizienten. Die Austauschlänge gibt im wesentlichen an, bis zu welchem Abstand Spins noch zur Berechnung der Austauschenergie eingehen und damit als nächste Nachbarn gelten. Bei Magnetit beträgt die Austauschlänge  $l_{Austausch} = 9.55 \text{ nm}$ .

- *Streufeldenergie*

Diese Energie muss aufgebracht werden, um außerhalb eines Teilchens ein Streufeld aufbauen zu können. Sowohl inhomogene Magnetisierungen als auch magnetische Oberflächenladungen können dabei magnetische Streufelder bewirken. Senken und Quellen der Magnetisierung erzeugen dabei eine Art „magnetischer Ladung“ für das Streufeld. Die dabei erfolgende Energieerhöhung ergibt sich zu

$$E_{streu} = \frac{1}{2} \mu_0 \int_{Raum} \vec{H}_{streu}^2 dV = - \frac{1}{2} \int_{Probe} \vec{H}_{streu} \cdot \vec{J} dV. \quad (2.11)$$

Es ist ersichtlich, daß die Streufeldenergie immer positiv ist und nur dann verschwindet, wenn auch das Streufeld selbst null wird, d.h. im Falle eines im Probenvolumen eingeschlossenen magnetischen Flusses. Bei der Streufeldenergie handelt es sich um einen nicht-lokalen Beitrag zur Gesamtenergie. In diesem Zusammenhang spielt auch der Begriff der *Formanisotropie* eine Rolle. Sind alle Spins vollständig ausgerichtet und weist

die Probe keine sphärische Symmetrie auf, so hängt die Streufeldenergie von der Form des magnetischen Teilchens ab. Die Streufeldenergie in einer zylindrischen stabförmigen Probe beispielsweise ist geringer im Falle einer (homogenen) Magnetisierung entlang der langen Stabachse. Bei den verschiedenen wichtigen Magnetosomenformen spielt dies aber wohl eher eine untergeordnete Rolle. Gerade die Magnetosomen, der in dieser Arbeit untersuchten Stämmen, weisen mit ihrer kubooktahedralen Form praktisch kaum Formanisotropie auf. In den Fällen wo der Kristallhabitus durch eine verlängerte Achse charakterisiert ist (siehe Abbildung 2.13 speziell (i) und (m)), kann sie aber eine Rolle spielen.

- *Magnetoelastische Kopplungsenergie*

Durch den Magnetisierungsprozess erfolgen Verzerrungen des Gitters, was zu einer effektiven Längenänderung entlang der Richtungen der Magnetisierung führt. Die Ursache liegt hierbei beim Phänomen der Spin-Bahn-Wechselwirkung. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Magnetostraktion. Der Ferri- bzw. Ferromagnet minimiert dadurch seine Gesamtenergie. Umgekehrt können mechanische Spannungen, die auf einen Ferrimagneten ausgeübt werden, Einfluss auf dessen Magnetisierungsrichtung nehmen.

- *Zeemanenergie*

Neben der Streufeldenergie ist die Zeemanenergie (auch Energie des externen Feldes) ein weiterer Beitrag zur gesamten magnetischen Feldenergie. Dabei verursacht die Wechselwirkung des Magnetisierungsvektorfeldes  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  mit einem externen Feld  $\mathbf{H}_{ex}$  einen Energiebeitrag

$$E_H = -J_S \int_{Probe} \mathbf{H}_{ex} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r}) dV. \quad (2.12)$$

Man erkennt daraus, daß dieser Anteil für ein homogenes  $\mathbf{H}_{ex}$  weder von der Domänenstruktur noch von der Probengeometrie abhängt.

- *Magnetokristalline Anisotropie*

Magnetokristalline Anisotropie ist eine intrinsische Eigenschaft des Ferri- bzw. Ferromagneten, unabhängig von seiner Form und Teilchengröße. Die Anisotropieenergie ist abhängig von der Orientierung der Magnetisierung zu den verschiedenen Achsen eines Kristalls. Mikroskopisch liegt die Ursache bei den Übergangsmetallen in der Spin-Bahn-Kopplung, einer relativistischen Wechselwirkung zwischen dem Spinnmoment und der Bahnbewegung von Elektronen. Werden die über die Austauschenergie gekoppelten Spins gedreht, beispielsweise durch ein äußeres Feld, so wirken diese



auf die Bahnmomente ein Drehmoment aus, was Letztere veranlasst, der Drehung der Spins zu folgen. Ist dabei die Elektronenverteilung anisotrop (Beispiel d oder p Elektronen), so ändert sich die effektive Überlappung der Orbitale zum Nachbaratom im Kristall und somit auch die gesamte Kristallenergie. Um der Symmetrie gerecht zu werden, ergibt sich bei kubischen Kristallen (wie Magnetit) beispielsweise die quadratische Abhängigkeit von den Richtungskosinussen  $\gamma_i$

$$e_a = K_0 + K_1(\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_1^2\gamma_3^2 + \gamma_2^2\gamma_3^2) + \mathcal{F}_2(\gamma_1^2\gamma_2^2\gamma_3^2) \quad (2.13)$$

und ferner eine Abhängigkeit in höheren multilinearen Termen der Richtungskosinuse angedeutet durch die Funktion  $\mathcal{F}_2$ . Die auftretenden Parameter  $K_i$  mit  $i = 0, 1$  bezeichnet man als Anisotropiekonstanten, obgleich sie temperaturabhängig sind. Der Parameter  $K_1$  legt dabei die leichten Magnetisierungsrichtungen in einem Kristall fest<sup>7</sup>. Bei einer Temperatur von 300 K beträgt  $K_1$  im Falle von Magnetit  $-1.35 \cdot 10^5$  erg/cm<sup>3</sup> (nach [49]). Die Temperaturabhängigkeit von  $K_1$  führt zu Variationen in der Magnetisierungsrichtung. Der Ursprung der beiden Konstanten ist in der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung der Fe<sup>2+</sup>-Ionen zu finden, die bei tieferen Temperaturen viel stärker wird. Bei einer Temperatur von 118 K wechselt  $K_1$  das Vorzeichen von negativ zu positiv. Grund dafür ist, daß Magnetit hier einen kristallographischen Übergang vom kubischen (über 118 K) zum orthorhombischen System erfährt [50]. Man spricht auch vom sogenannten Verwey-Übergang (siehe Abbildung 7.35)<sup>8</sup>. Begleitet wird dieser Übergang auch von einem Ordnungsvorgang der Fe<sup>2+</sup> und Fe<sup>3+</sup>-Ionen auf den B-Plätzen. Während über 118 K diese Ionen zufällig über die B-Plätze verteilt sind, ordnen sie sich unter 118 K entlang der  $\langle 110 \rangle$  Achse in der (100) Ebene. Dies hat auch einen entscheidenden Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit [52]. Oberhalb von 118 K hat man einen zeitgemittelten Valenzzustand von Fe<sup>2.5+</sup> auf den B-Plätzen des Gitters, was eine weite Verteilung der Anisotropie aufgrund der Fe<sup>2+</sup>-Ionen vermindert. Unterhalb von 118 K schaffen die Fe<sup>2+</sup>-Ionen dann aber eine große Anisotropieverteilung, welche für ein großes, positives  $K_1$  verantwortlich gemacht werden kann [53].

<sup>7</sup>Unter leichten und schweren Achsen versteht man die Richtungen in einem Kristall, in denen durch die Kristallstruktur und die Geometrie des Kristalls die Magnetisierung begünstigt oder erschwert wird. Bei Magnetit ist bei Raumtemperatur die leichte Achse in der (kubischen) Richtung [111] und die schwere Achse in Richtung [100] orientiert [49].

<sup>8</sup>Genauer zu diesem kristallographischen Übergang findet man beispielsweise in [41], [43] oder [51].

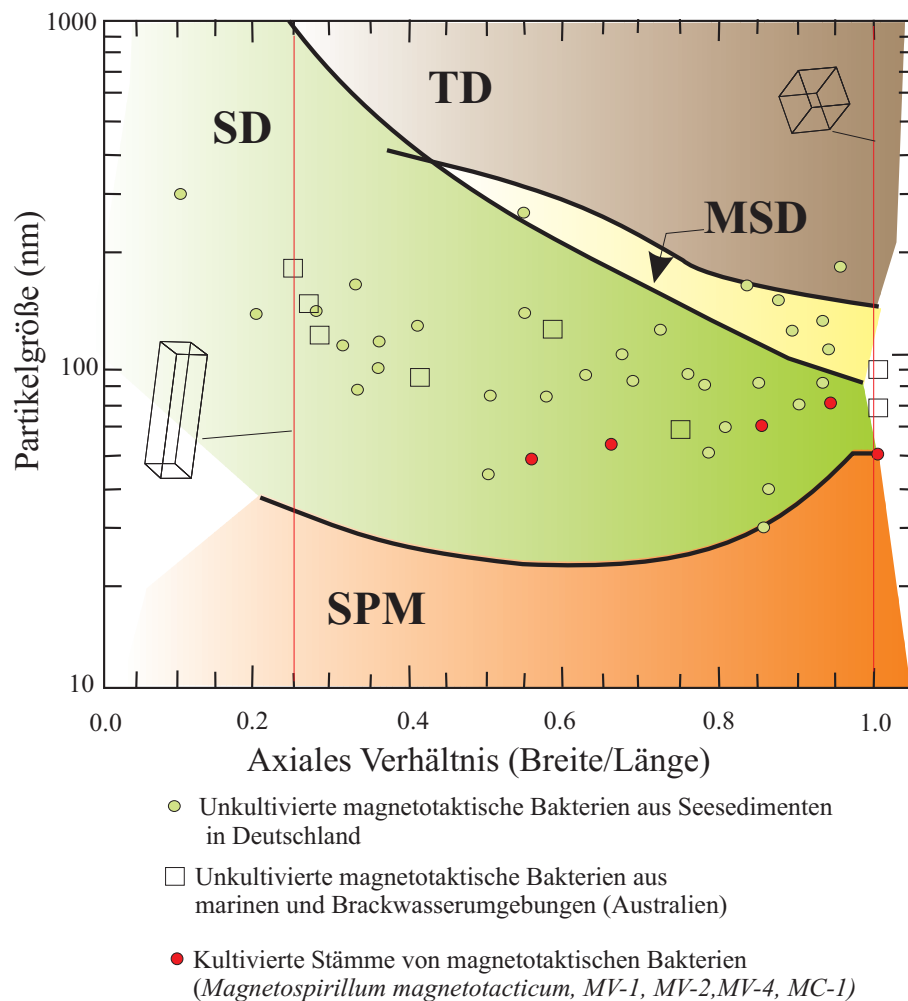
### 2.5.3 Magnetische Mikrozustände und Kristallgröße

Die magnetostatische Energie ist langreichweitig aber auch anisotrop, bezogen auf die Partikelform, was dazu führt, daß magnetische Mikrozustände von der Größe der magnetischen Teilchen abhängen. Während makroskopische Teilchen durch Domänenbildung einen Gleichgewichtszustand erreichen können, ist bei mikroskopisch kleinen Teilchen eine über das ganze Volumen einheitliche Magnetisierung die energetisch günstigere Wahl. Die zur Bildung einer Wand nötige Energie

$$\gamma_{wand} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[ A \left( \frac{d\varphi}{dz} \right)^2 + K_1 \sin^2 \varphi \right] dz. \quad (2.14)$$

wäre hier größer als der Gewinn an Streufeldenergie [39]. Hierbei bezeichnet  $\varphi$  den Drehwinkel der Magnetisierung gegen die leichte Richtung und die Wandnormale in einer Bereichswand. Dies ist die spezifische Blochwandenergie, was der totalen Energie pro Einheitsfläche der Wand entspricht. Mit Hilfe der Variationsrechnung läßt sich die Funktion  $\varphi(z)$  finden, welche  $\gamma_{wand}$  unter Berücksichtigung gegebener Randbedingungen minimiert. Die beiden Anteile zur spezifischen Wandenergie entsprechen Austausch- und Kristallenergie. Die Bildung von Domänenwänden und die damit verbundene Schaffung von Domänen wiegt sich mit der magnetischen Kristallenergie so auf, daß die Gesamtenergie minimal für die entsprechende Situation wird. Dies ist eng korreliert mit der Größe der Partikel und hat entscheidenden Einfluss auf magnetische Eigenschaften wie die remanente Magnetisierung und die Koerzitivfeldstärke (siehe [39], [47] und [54]).

Ist die Partikelgröße in einem Bereich, wo nur eine Domäne vorhanden ist, spricht man von einem Einbereichsteilchen oder auch single domain particle (SD). Ein SD-Partikel ist einheitlich in Richtung einer leichten Achse mit der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  magnetisiert, und minimiert damit die Austauschenergie und magnetokristalline Anisotropie. Dennoch muß, abhängig vom Partikelvolumen die magnetostatische Energie dieses Zustandes nicht minimal sein. Im Gegensatz dazu findet in einem Mehrbereichsteilchen oder multidomain Teilchen (MD) die Minimierung der magnetischen Energie durch Bildung von Domänen unter Reduzierung der Streufeldenergie, unter Erhöhung und Schaffung von Domänenwänden statt. In jeder Domäne ist die Magnetisierung gleich der Sättigungsmagnetisierung; die Orientierung der Magnetisierung variiert von Domäne zu Domäne, was dazu führt, daß das Teilchen eine kleinere gesamte Remanenz aufweist. Die kritischen Teilchengrößen, bei denen ein Übergang vom multidomänen zu einem eindomänen Zustand stattfindet, hängt von verschiedenen Parametern wie u.a. von der Sättigungsmagnetisierung, magnetokri-

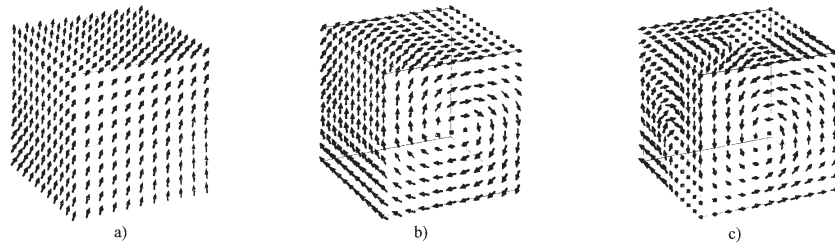


**Abbildung 2.19:** Theoretisches Domänen-Zustandsdiagramm für Magnetit: Gezeigt sind die verschiedenen Bereiche für superparamagnetische (SPM), eindomänige (SD), zweidomänige (TD) und metastabile eindomänige (MSD) Konfigurationen bei Partikeln in Parallelepipipedform. Kubische Kristalle weisen ein axiales Verhältnis von 1 (angedeutet durch senkrechte Linie rechts) auf, während bei den Restlichen eine Kristallachse verlängert ist (axiales Verhältnis von  $< 1$  linke, senkrechte Linie kennzeichnet ein Verhältnis von 0,25). Dabei stammen die Trennungskurve zwischen SPM / SD und SD / TD -Bereichen von Butler und Banerjee [49]. Die Kurve die den MSD Bereich vom TD Bereich abgrenzt wurde von Fabian et al [55] berechnet. Eingezeichnet sind auch verschiedene Einordnungen von kultivierten und unkultivierten Stämmen. Kristalle von *Magnetospirillum magnetotacticum* sind insbesondere im SD Bereich zu finden (rote Kreise). Zeichnung nach Bazylinski und Moskowitz [54].

stalliner Anisotropie und der Form des Teilchens ab. Dabei wurden von Butler und Banerjee theoretische Abschätzungen bezüglich Größe und Form von eindomänen und superparamagnetischen Teilchen gemacht. Diese Erwägungen wurden in der Abbildung 2.19 in Form eines Zustandsdiagramms zusammengefasst. Man erkennt die Bereiche für die verschiedenen Domänenzustände. Ferner lassen sich aus diesem Model zwei Schlussfolgerungen ziehen:

- Für ein kubisches Teilchen, mit einem axialen Verhältnis (Breite / Länge) von 1, liegt die kritische Größe beim Übergang vom eindomänen zum zweidomänen Zustand bei 76 nm.
- Je mehr die Teilchen von der kubischen Form abweichen und eine Achse verlängert ist, nimmt die kritische Größe zu und wächst auf 1000 nm für ein axiales Verhältnis  $< 0,2$ . Verantwortlich dafür ist die Formanisotropie [54].

Eine Abschätzung, in welchem Größenbereich Magnetsomen eindomänig sind, ist generell schwierig, dennoch ergibt sich  $35 \text{ nm} \leq d_{SD} \leq 76 \text{ nm}$  [54]. Experimentell ist dieser Bereich nur schwer zugänglich. Die Größen der in dieser Arbeit untersuchten Magnetosome befinden sich fast ausschließlich in diesem Bereich. SD-Teilchen bieten eine maximale Magnetisierung entlang der Kettenachse und damit entlang der Zellachse, wie dies für den Mechanismus der Magnetotaxis notwendig ist. Die beste Bestätigung für das Modell von Butler und Banerjee liegt in der Größen- und Formverteilung von Magnetsomen in magnetischen Bakterien. Man findet dennoch auch kleinere Teilchen, welche dann dem superparamagnetischen Zustand zugeordnet werden müssen. Beim superparamagnetischen Zustand können thermische Fluktuationen ausreichen, die Barriere der Anisotropieenergie zu überwinden und eine spontane Änderung der Magnetisierung herbeizuführen. Ist das thermische Gleichgewicht nach einer Relaxationszeit erreicht, so mittelt sich das Nettomoment zu null, wenn kein Feld angelegt ist. Bei angelegtem Feld ergibt sich eine statistische Ausrichtung der magnetischen Momente, ähnlich der in einem gewöhnlichen Paramagneten. Dennoch ist das Modell von Butler und Banerjee nicht eine vollständige Beschreibung der Magnetisierungsformen in Magnetit. Ein signifikantes Problem in diesem Modell ist die Annahme, dass ein SD-Teilchen in eine einfache Zweidomänenkonfiguration zerfällt. Erst kürzlich zeigten mikromagnetische Berechnungen in drei Dimensionen, daß es eine Reihe von anderen mikromagnetischen Zuständen mit niedriger Energie als SD oder TD Zustände gibt [47]. In Abbildung 2.20 sind Beispiele dazu gezeigt. Oberhalb einer kritischen Größe treten inhomogene Magnetisierungszustände an die Stelle von gleichmäßig magnetisierten Zuständen, die eine geringere Gesamtmagnetisierung aufweisen. Einer



**Abbildung 2.20:** Mikromagnetische Zustände von kleinen kubischen Magnetitpartikeln: (a) Der Flower - Zustand weist eine hohe Remanenz auf und entwickelt sich kontinuierlich aus dem einheitlich magnetisierten Zustand. (b) zeigt den sogenannten Vortex - oder auch Curling - Zustand und (c) einen komplexeren Zustand, der bei größeren Teilchen gefunden wurde. Letzterer ist verknüpft mit einem Dreidomänen Zustand. Nach [47].

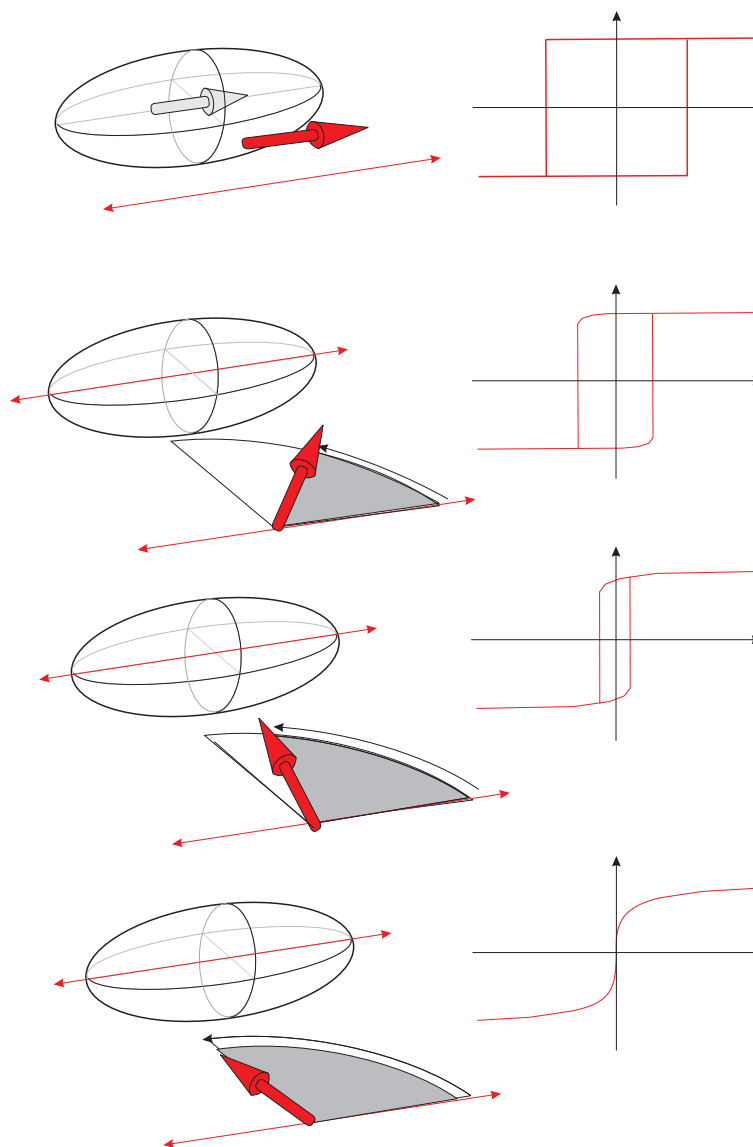
dieser Zustände ist der Flower-Zustand (siehe Abbildung 2.20 (a)), benannt nach dem scheinbaren Phänomen, daß sich die Magnetisierung an den Ecken wie bei einer Blume auseinanderspreizt. Der Zustand mit geringerer Remanenz wird als Curling oder Vortex-Zustand bezeichnet (siehe Abbildung 2.20 (b)). Dies zeigt, daß die Magnetisierungszustände bei einer Partikelgröße, wo man vermeintlich Eindomänigkeit vermutet, komplexer sein können. Es kann hier eine Abhängigkeit von Größe und Form des Teilchens und darüber hinaus, speziell im Falle von Magnetit, auch von der Temperatur (kristallographischer Übergang bei  $T = 125\text{ K}$  siehe Kapitel 2.5.1) existieren.

#### 2.5.4 Ummagnetisierungsmoden

Während im vorangehenden Unterkapitel die statischen Magnetisierungszustände diskutiert wurden, soll in diesem Abschnitt auf das Verhalten bei Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes eingegangen werden. Wie dieses Ummagnetisierungsverhalten im Allgemeinen aussieht wurde im Teilkapitel 2.5.2 und speziell in Abbildung 2.18 kurz angesprochen. Hier sollen die speziell zu erwartenden Ummagnetisierungsprozesse bei Magnetitteilchen und Ketten von Kugeln aus Magnetit (Kugulkettenmodell) diskutiert werden.

#### Stoner-Wohlfarth-Modell

Die grundlegende Theorie der Ummagnetisierung von Einbereichsteilchen stammt von Stoner und Wohlfahrt [56] dies ist zusammengefasst in Abbildung 2.21. Die relative Winkellage des äußeren Magnetfeldes zur als in leichter Richtung liegend angenommenen Längsachse des Ellipsoids führt zu unterschiedlichem Hy-



**Abbildung 2.21:** Darstellung des Stoner-Wohlfarth-Modells zum Ummagnetisierungsprozess eines eindomänigen ellipsoidförmigen Teilchens. Je nach Winkelage des äußeren Magnetfeldes zur leichten Achse (entlang der langen Achse des Ellipsoids), erhält man unterschiedliches Umschalt- bzw. Hystereseverhalten (siehe Kurven rechts). Nach [47].

stereeseverhalten. Ist das äußere Feld parallel zu der leichten Achse ausgerichtet, so kommt es zur maximalen Remanenz, welche der Sättigungsmagnetisierung entspricht. Das Teilchen wechselt von einer vollständig ausgerichteten Magnetisierung nach dem Umpolen des Feldes, zu der entgegengesetzt orientierten, vollständig ausgerichteten Magnetisierung. Im anderen Extremfall, bei dem das

Feld senkrecht zur leichten Achse ausgerichtet ist, wird der Ummagnetisierungsprozeß komplett reversibel und die Hysterese verschwindet. Zwischen diesen beiden Fällen kommt es zusätzlich neben einer spontanen Rotation der Magnetisierung, auch zu reversiblen Drehprozessen der Spins. Die totale Energiedichte eines allgemeinen uniaxialen Teilchens ist hiernach die Summe aus dem verallgemeinerten Anisotropiefunktional  $g(\phi)$  und der externen Feldenergie. Setzt man unter der Annahme einer einfachen uniaxialen Anisotropie zweiter Ordnung  $g(\phi) = K_1 \sin^2 \phi$ , so ergibt sich [47] für die Energiedichte  $e_{tot}$

$$e_{tot} = K_1 \sin^2 \phi - H_{\parallel} J_S \cos \phi - H_{\perp} J_S \sin \phi. \quad (2.15)$$

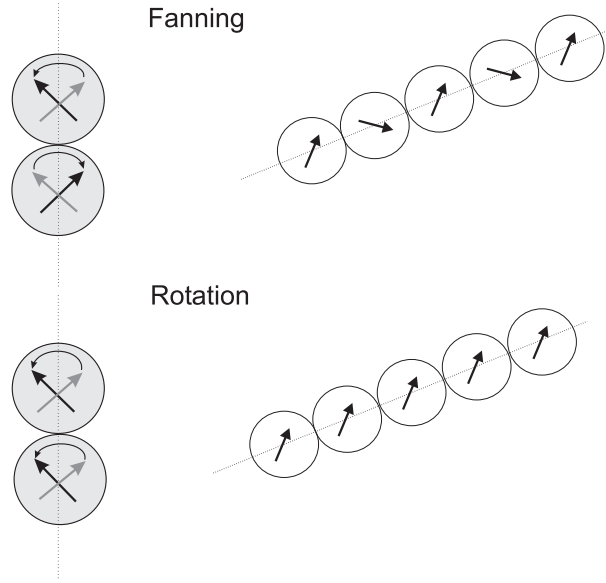
Hierbei beschreibt  $\phi$  den Winkel zwischen Magnetisierungsvektor und der leichten Achse. Die Komponenten des äußeren Feldes sind dabei mit  $H_{\parallel}$  parallel der leichten Richtung und  $H_{\perp}$  senkrecht dazu orientiert.  $K$  ist die Anisotropiekonstante. Bildet man die erste und zweite partielle Ableitung der Energiedichte, so erhält man Ausdrücke für eine Stabilitätsgrenze, welche graphisch durch den Stoner-Wohlfarth Astroid veranschaulicht wird. Man kann so bei verschiedenen Winkeln zur leichten Achse und bei unterschiedlichen Feldern u.a. die Ummagnetisierungskurven sprich Hystereseschleifen bestimmen [47].

### Kugelkettenmodell

Unter der Annahme der Anordnung von nahezu kugelförmigen Einbereichsteilchen in Form einer Kette, soll im Folgenden als Erweiterung und Ergänzung zum Stoner-Wohlfarth-Modell das sogenannte *Kugelkettenmodell* beschrieben und diskutiert werden. Dieses Modell basiert auf einer Theorie von Jacobs und Bean [57] und wurde von Kuo um den Aspekt der magnetokristallinen Anisotropie erweitert und auch für den Fall Magnetit [58] angewandt. Darüber hinaus wurde das Modell auch auf Ketten aus ellipsoidförmigen Teilchen in [59] ergänzt, was nur zur Vollständigkeit Erwähnung finden soll.

Das in [58] beschriebene Kugelkettenmodell kann für die, in Ketten angeordneten Magnetosome, als ein gutes erstes Modell zur Beschreibung des Ummagnetisierungsprozesses dienen. Dementsprechend wird es auch häufig in der Literatur zu Rate gezogen, um theoretische Aussagen über Ummagnetisierungsprozesse (vor allem zu Koerzitivfeldern) in solchen Systemen treffen zu können [60].

Wie bereits erwähnt, ist in der Beschreibung durch Jacobs und Bean die Kristallanisotropie noch vernachlässigt, während sie bei Kuo mit einbezogen wird. Dadurch kann berücksichtigt werden, daß der Ummagnetisierungsmechanismus der Kette nicht nur vom Winkel des angelegten äußeren Feldes zu Kettenachse,



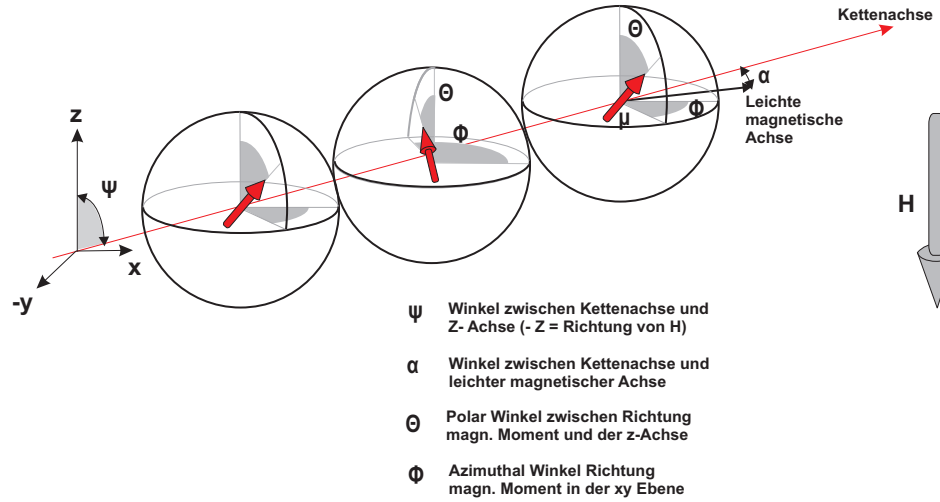
**Abbildung 2.22:** Vergleich zwischen den beiden Ummagnetisierungsprozessen bei einer Kette aus magnetischen Kugeln: beim Mechanismus des Fanning (oben) richten sich die Magnetisierungsvektoren in unterschiedlichen Richtungen aus, es kommt zu einer Auffächerung der Magnetisierung. Bei der kohärenten Rotation (unten) klappen die Magnetisierungsvektoren in die gleiche Richtung.

sondern auch von der Größenordnung der Kristallanisotropie-Konstanten und den Orientierungen der leichten Achsen im Vergleich zur Kettenachse abhängen kann. Im Bild 2.23 werden die in der Literatur praktisch einheitlich verwendeten geometrischen Verhältnisse und Bezeichnungen eingeführt und beschrieben. Der Winkel der Kettenachse zum in negativer z-Richtung angelegten äußeren Magnetfeld wird mit  $\psi$  bezeichnet. Der Winkel  $\alpha$  kennzeichnet den Winkel der Kettenachse zur leichten Richtung. Die magnetischen Momente  $\mu$  werden durch ihre Polarwinkel  $\theta$  und dem Azimutwinkel  $\phi$  (in der xy-Ebene) der Kugelkoordinaten beschrieben. Die Gesamtenergie der Kette lässt sich dann wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned}
 E_n = & 3_n K_n \left( \frac{\mu^2}{a^2} \right) (\sin \psi \cos \phi \sin \theta + \cos \psi \cos \theta)^2 + \\
 & n L_n \left( \frac{\mu^2}{a^3} \right) (\sin^2 \theta \cos 2\phi + \cos^2 \theta) + \\
 & n M_n \left( \frac{\mu^2}{a^3} \right) + E_{mc} + n \mu H \cos \theta
 \end{aligned} \tag{2.16}$$

Hierbei bezeichnet  $E_{mc}$  die magnetokristalline Anisotropieenergie. Die Definition der Koeffizienten  $K_n$ ,  $L_n$  und  $M_n$  findet sich in [57]. Diese Koeffizienten





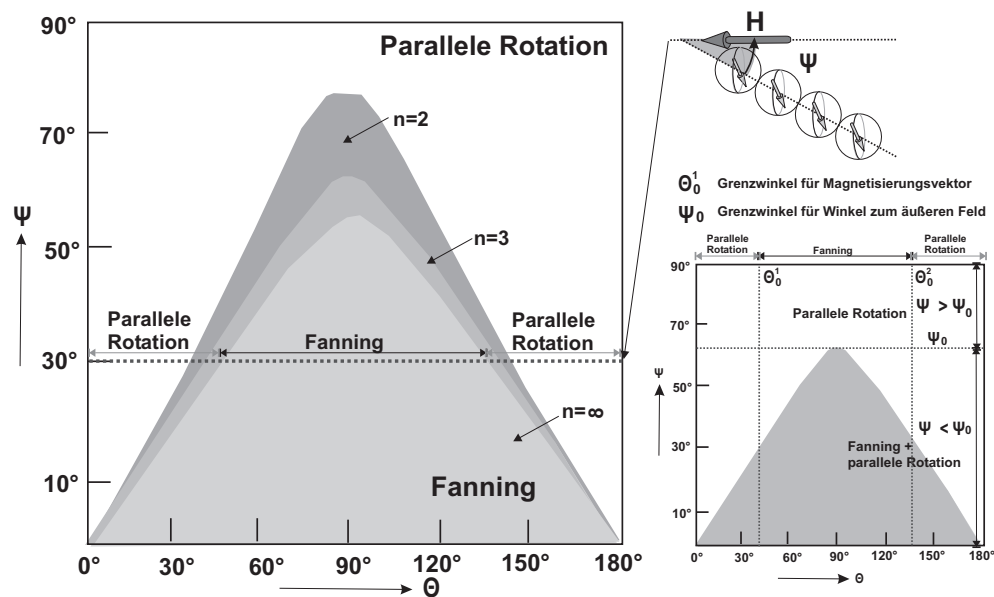
**Abbildung 2.23:** Koordinatenverhältnisse des Kugelkettenmodells. Die Konventionen richten sich nach Angaben in Jacobs und Bean [57] und wurden von Kuo [58] übernommen. Es ist zu beachten, daß die Kettenachse in der  $xz$ -Ebene liegt und die Richtung des  $H$ -Feldes in negativer  $z$ -Richtung angenommen wird. Nach [58].

hängen vom axialen Verhältnis, also von der Kettenlänge  $n$  ab. Für eine genaue Herleitung und Ausführung der Berechnung der hier dargestellten Ergebnisse aus dem Kugelkettenmodell sei auf [58] verwiesen. In der folgenden Darstellung wird nur auf Magnetit  $Fe_3O_4$  eingegangen.

Wenn das magnetische Moment  $\mu$  mit den Kristallachsen  $[100]$ ,  $[010]$  und  $[001]$  die Winkel  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  und  $\beta_3$  einschließt, ergibt sich für die magnetokristalline Anisotropie-Energie mit der  $[111]$ -Richtung als der leichten Richtung:

$$\begin{aligned}
 E_{mc} = & \frac{4}{3}\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3 K_1 \left[ n + \left( \frac{1 - (1)^n}{2} \right) / 2 \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + \right. \\
 & \left. + n - \left( \frac{1 - (1)^n}{2} \right) / 2 \cdot (\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) \right] \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

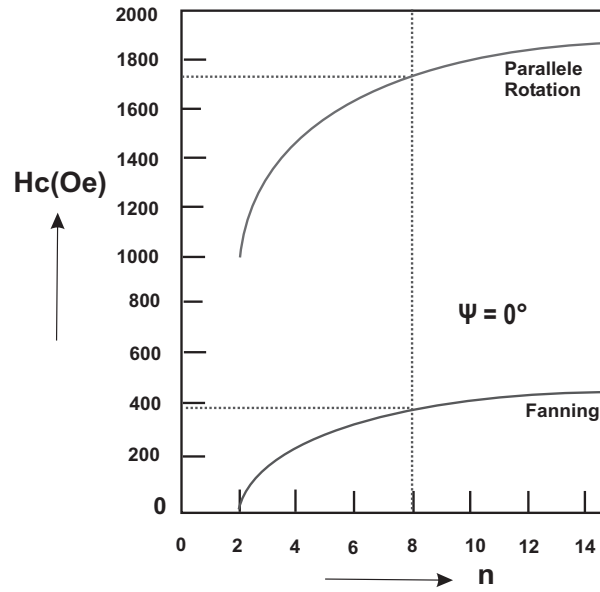
Hierbei bezeichnet  $a$  den Kugeldurchmesser und  $n$  das axiale Verhältnis von Länge zur Breite der Kette, also gleichsam die Kettenlänge. In obiger Gleichung bezieht sich der erste große Klammerterm auf die ungleichzahligen und der zweite auf die gleichzahligen Kugelanzahlen. In Abbildung 2.24 sind die Abhängigkeiten des Winkels  $\psi$  zum polaren Winkel  $\theta$  aufgetragen. Abhängig vom Winkel der Kette zum äußeren Feld, ergeben sich verschiedene Grenzwinkel.



**Abbildung 2.24:** Diagramm für Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  für Bereiche des  $\theta$  - Winkels während des Ummagnetisierungsprozesses bei bestimmten Winkeln der Kettenachse zum äußeren Feld (Nach [58]). Man erkennt Bereiche, wo der Fanning- bzw. der parallele Rotationsmechanismus für die Ummagnetisierung bestimmend ist. Die drei verschiedenen Kurven geben unterschiedliche Axialverhältnisse, respektive Kettenlängen für  $n = 2, 3$  und  $n = \infty$  an. Im rechten, kleineren Bild, sind für den Fall Grenzwinkel  $\psi_0$  zum äußeren Feld, die Grenzwinkel für den Magnetisierungsvektor  $\theta_0$  eingezeichnet.

kel für  $\psi$  und  $\theta$ , die Bereiche von Fanning und paralleler Rotation begrenzen. Durch Einzeichnen des Winkels  $\psi$  ergeben sich je nach Kettenlänge verschiedene Bereiche, wo Fanning oder parallele Rotation vorherrschen. Ist der Winkel  $\psi$  größer als der Grenzwinkel  $\psi_0$  tritt kein Fanning mehr auf.

Die Abbildung 2.25 verdeutlicht, hier für den Fall  $\psi = 0^\circ$ , daß die unterschiedlichen Ummagnetisierungsmoden deutlich unterschiedliche Werte für die Koerzitivfeldstärken liefern. Für das eingezeichnete Beispiel einer Kette aus 8 Magnetitkugeln ergibt sich bei paralleler Rotation ein  $H_C$  von ca. 1.750 Oe, im Falle des Fanning liegt  $H_C$  bei ca. 400 Oe. Zur Ermittlung der Werte wurden folgende Formeln [58] verwendet:



**Abbildung 2.25:** Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von Magnetit bei verschiedenen Aspektverhältnissen der Kette (Kettenlänge). Für die beiden Ummagnetisierungsmoden ergeben sich deutlich unterschiedliche Werte für das Koerzitivfeld. Der Winkel der Kette zum äußeren Feld ist mit null angenommen (nach [58]).

**Parallele Rotation:** Für die kritischen Winkel  $\theta_C$  ergeben sich, neben den trivialen Winkeln  $\theta_C = 0, \pi$ , aus den Berechnungen von Kuo folgende Formel für den Fall der Parallelen Rotation:

$$\theta_C = 0, \pi, \cos^{-1} \left( \pm \sqrt{\frac{\pi M_S^2 K_n}{3 K_1}} \right). \quad (2.18)$$

Respektive ergibt sich für das Koerzitivfeld bei paralleler Rotation folgende Formel (nach Kuo [58]):

$$H_C = \pi M_S K_n \cdot \cos \theta_C - \frac{K_1}{M_S} \cos^3 \theta_C \quad (2.19)$$

**Fanning:** Für den Fanning-Mechanismus ergeben sich analog folgende Formeln für kritische Winkel ( $\theta_C = 0, \pi$ ) und das Koerzitivfeld:

$$\theta_C = \cos^{-1} \left[ \pm \left( 1 \pm \sqrt{\frac{1 - \frac{8\pi M_S^2}{15K_1} (K_n - \frac{2}{3}L_n)}{4}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} H_C = & \pi M_S K_n \cdot \cos \theta_C - \frac{2}{3} \pi M_S L_n \cos \theta_C - \\ & - \left( \frac{K_1}{M_S} \right) (\cos^3 \theta_C - 2 \cos^5 \theta_C + \\ & + 4 \cdot \cos^3 \theta_C \sin^2 \theta_C) \end{aligned} \quad (2.21)$$

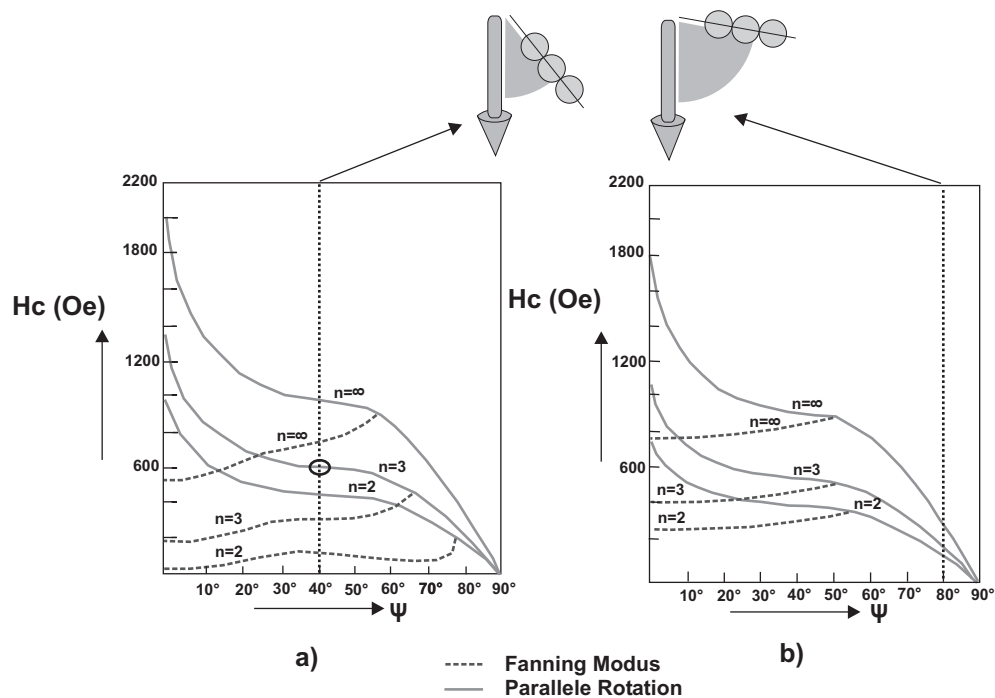
Bei Raumtemperatur betragen die Werte für  $M_S$  und  $K_1$  für Magnetit  $Fe_3O_4$  respektive 483 Gauss und  $2.5 \times 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$ . Die Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von der Kettenlänge  $n$  ist in Abbildung 2.25 dargestellt. Für alle Kettenlängen  $n$  sind die Koerzitivfelder der parallelen Rotation größer als beim Fanning. Die Kettenachse und die Richtung des äußeren Feldes sind in dieser Abbildung parallel ( $\psi = 0$ ).

Für große Winkel  $\psi^9$  ist der gesamte Ummagnetisierungsvorgang der einer kohärenten parallelen Rotation der Magnetisierungsvektoren. Für kleinere Winkel  $\psi$  der Kettenachse (kleiner als der Grenzwinkel  $\psi_0$ ) zum äußeren Feld, gibt es zwei Mechanismen im Ummagnetisierungsprozess (Fanning und Kohärente Rotation). Der  $\theta$ -Winkelbereich für das Fanning nimmt mit zunehmenden  $\psi$  Winkel ab. Für das Fanning kann die Gleichung zur Bestimmung der Hystereseurve [58] mehrere Lösungen für einen gegebenen Winkel  $\psi$  und  $\theta$  haben. Dabei ist der physikalisch mögliche Zustand der mit dem kleinsten Winkel  $\theta$ . Der Grenzwinkel  $\theta_0$  (siehe rechtes Inset in Abbildung 2.24) markiert einen nicht-kontinuierlichen, abrupten Übergang vom parallelen Rotations- zum Fanning-Mechanismus. In Bereichen kleiner als dem Grenzwinkel  $\psi_0$ , ändert sich der Winkel  $\theta$  mit dem äußeren Feld  $H$  kontinuierlich.

Nach dem Kugelkettenmodell ist der komplette Mechanismus der Parallelen Rotation in  $Fe_3O_4$  durch  $\phi = 0$  und  $\phi = \pi$  (siehe Abbildung 2.23) für jeden Winkel  $\psi$  zum äußeren Feld bestimmt.

In Abbildung 2.26 ist die Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke im Kugelkettenmodell gezeigt. Abhängig vom Winkel  $\psi$  zwischen äußerem Feld  $H$  und der Kettenachse, ergeben sich bis zu einem bestimmten Winkelbereich niedrigere Werte von  $H_C$  für den Fanning-Modus im Vergleich zur parallelen Rotation.

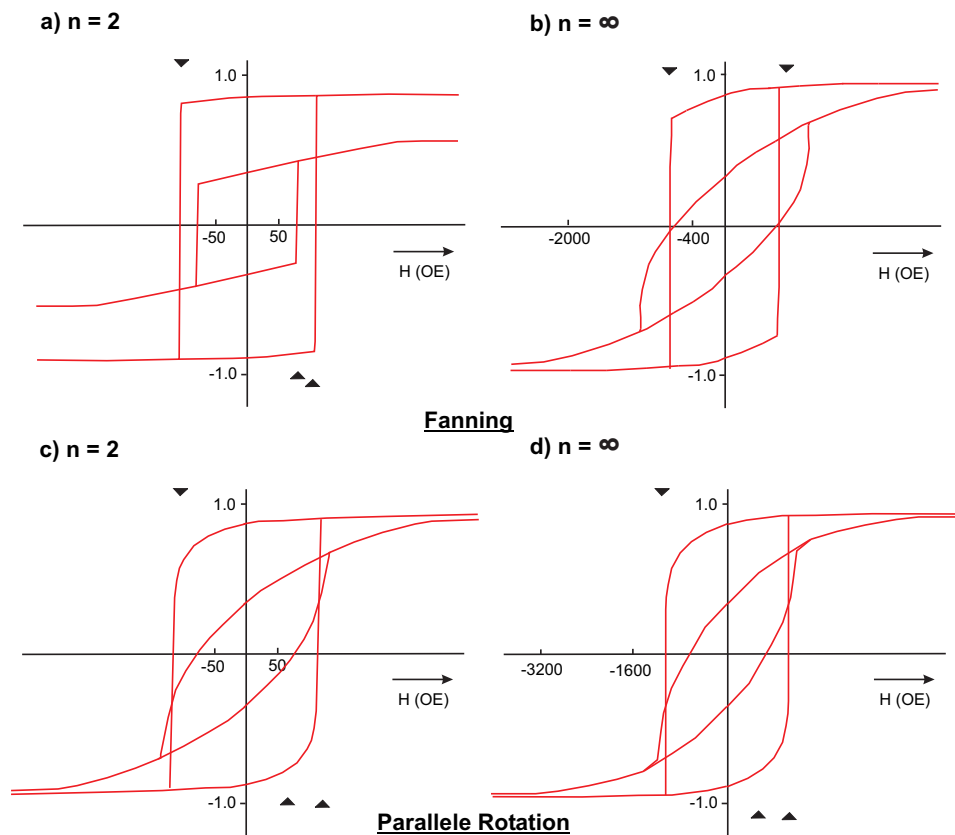
<sup>9</sup>In Abbildung 2.24 ist der Grenzwinkel  $\psi_0$  zwischen den beiden Phasen der kohärenten Rotation und des Fanning gekennzeichnet. Für Magnetit beträgt dieser Grenzwinkel:  $\psi_0 = 78^\circ$  für  $n=2$ ,  $\psi_0 = 66^\circ$  für  $n=3$  und  $\psi_0 = 57^\circ$  für  $n = \infty$ . In Abbildung 2.27 erkennt man diesen Übergang auch in den Hysteresekurven.



**Abbildung 2.26:** Winkelabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke von Magnetit im Kugelkettenmodell mit verschiedenen Kettenlängen (Nach [58]): Im linken Bild a) Kurven unter Berücksichtigung von Form- und Kristall-Anisotropie, in Bild b) nur Form-Anisotropie. Die gestrichelten Linien bezeichnen den Fanning Modus, durchgezogene Linie den Modus der parallelen Rotation.

Der charakteristische Verlauf der Kurven vermittelt einen Eindruck von der generellen Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke für den Fanning- und den parallelen Rotationsmechanismus bei verschiedenen Winkeln und unterschiedlichen Kettenlängen. Bei höheren Winkeln zwischen Kettenachse und äußerem Feld ergeben sich identische Werte für das Koerzitivfeld. Die gestrichelt gezeigten Kurven in Abbildung 2.26 sind dem Fanning-Modus zuzuordnen.

Die rechte Auftragung b) in Abbildung 2.26 zeigt die Koerzitivfeldstärken bestimmt durch den Einfluss der Formanisotropie. Wenn man beide Auftragungen a) und b) in Abbildung 2.26 vergleicht, erkennt man, daß beim Mechanismus der parallelen Rotation die Koerzitivfeldstärke unter Berücksichtigung der Kristallanisotropie zunimmt. Für den Fanning-Mechanismus reduziert sich die Koerzitivfeldstärke dagegen. Der Grund dafür liegt darin, daß beim Ummagnetisierungsprozess von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Teilchen, die Anisotropiekräfte als kombinierter Effekt der Form- und Kristallanisotropie größer sind, als die durch die Formanisotropie verursachten Kräfte. Im Falle des Fanning ist dieses Phänomen



**Abbildung 2.27:** Abhängigkeit der Hysterese im Kugelkettenmodell bei unterschiedlicher Kettenlänge: a) und b) zeigen den Fanning Mechanismus bei zwei bestimmten Werten für den Parameter  $\psi$ . Im Vergleich dazu sind in c) und d) der parallele Rotationsmechanismus ebenfalls bei den gleichen Werten für  $\psi$  gezeigt. Die Koerzitivfelder sind markiert. Man beachte die unterschiedlichen Skalen bei  $H$ . Genauere Erläuterungen finden sich im Text. Nach [58].

umgekehrt. Wenn die Kristallanisotropie in Betracht gezogen wird, nimmt die Koerzitivität bei der parallelen Rotation zu, aber beim Fanning ab.

In Abbildung 2.27 sind Hysteresekurven für verschiedene Winkel zwischen Kettenachse und äußerem Feld und für verschiedene Aspektverhältnisse also Kettenlängen aufgetragen. Mit zunehmender Kettenlänge ergeben sich größere Koerzitivfeldstärken. Für die beiden Ummagnetisierungsmoden ergeben sich unterschiedliche Formen der Hysteresekurven; am deutlichsten ist dies bei  $n=2$  zu erkennen. Die Kurven sind [58] entnommen, wo diese unter Berücksichtigung der bereits diskutierten Einflüsse der verschiedenen Anisotropien aus der Gesamtenergie bestimmt wurden.

Zusammenfassende Ergebnisse des Kugelkettenmodells:

- Das Kugelkettenmodell unterscheidet zwei Mechanismen beim Ummagnetisierungsprozess: Die kohärente parallele Rotation der Magnetisierungsvektoren der einzelnen Kugeln und das Auffächern der Magnetisierungsvektoren, auch Fanning genannt.
- Der Fanning Modus hat, abhängig von Winkellage und Kettenlänge, geringere Koerzitivfeldstärken als der parallele Rotationsmechanismus.
- Je nach Winkellage der Kette zum äußeren Feld ist der Ummagnetisierungsprozess eine reine parallele Rotation oder eine Mischung aus Fanning und Rotation.
- Die Hysteresekurven für Fanning und Rotation unterscheiden sich auch in der Form. Am deutlichsten ist der Unterschied im Koerzitivfeld erkennbar.

Das Kugelkettenmodell ist eine interessante theoretische Modellbildung zum Ummagnetisierungsverhalten von Ketten von magnetischen Kugeln. Im natürlichen Fall der Magnetosomenketten bei magnetischen Bakterien, liegt ein System vor, was annähernd die Voraussetzungen erfüllt, um das Modell anwenden zu können. In Magnetosomenketten vorkommende Abweichungen vom Ideal sind bei der Übertragung der theoretischen Ergebnisse und des Modells zu beachten. Magnetosomenketten bestehen aus unterschiedlich großen Magnetosomen, die nur näherungsweise Kugeln darstellen. Darüber hinaus weicht auch die Kettenform meist deutlich von einer linearen Kette ab. Aber zur Einschätzung von wichtigen magnetischen Eigenschaften der Ketten, kann das Kugelkettenmodell wichtige Erkenntnisse liefern.

## 2.6 Grundlagen der verwendeten Sensorstruktur

Um sich einen Eindruck über die Technologie und das in dieser Arbeit genutzte Messprinzip zu verschaffen, soll in diesem Kapitel auf die Sensorstruktur und die physikalischen Prinzipien dahinter eingegangen werden. Auch zur Interpretation der Messungen ist ein tieferes Verständnis der verwendeten Sensoren wichtig, um z.B. Störeffekte richtig einschätzen zu können. Neben vielen hochauflösenden und auch bildgebenden Verfahren (z.B. Mikro-SQUID [63], Elektronenholografie [60]) steht die Mikro-Hallmagnetometrie (siehe beispielsweise [64]) in der Besonderheit, den kompletten Hysteresesyklus eines mikromagnetischen Teilchens durch Messen des Streufeldes zugänglich zu machen. Damit kann dieses

Messverfahren, exklusiv oder ergänzt durch andere Verfahren, ein grundlegendes Bild für die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von Mikromagneten liefern.

### 2.6.1 Mikro-Hallmagnetometrie

Die Mikro-Hallmagnetometrie basiert auf Grundlagen, des bereits im Jahre 1879 von Edwin H. Hall beschriebenen und nach ihm benannten physikalischen Effekts. Der hier zunächst bei Metallen und später bei Halbleiter untersuchte Halleffekt, erfährt im Rahmen der Mikrostrukturphysik eine teilweise neue Bedeutung und Interpretation (Quantenhalleffekt). Beim klassischen Halleffekt wird die Probe von einem homogenen Magnetfeld durchdrungen. Dies führt auf Grund der Lorentzkraft zur Ablenkung der Ladungsträger zu einer Seite des Halbleiters und somit zu einer Spannung senkrecht zur Stromrichtung.

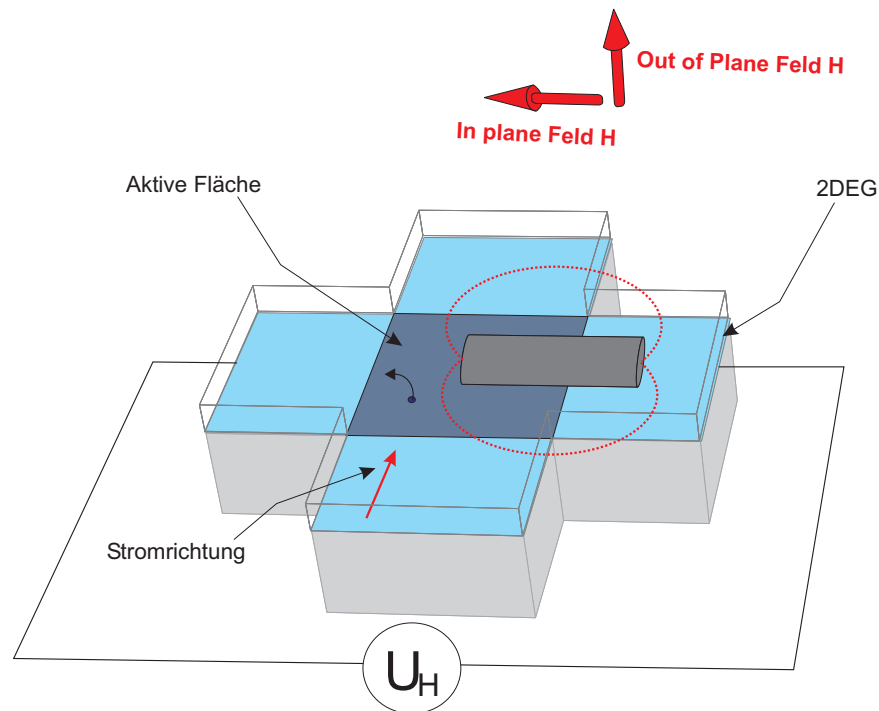
Das der Mikro-Hallmagnetometrie zu Grunde liegende physikalische Prinzip, ist der sogenannten *lokale Halleffekt* bei zweidimensionalen Elektronengasen (kurz auch 2DEG genannt). In Abgrenzung zum klassischen Halleffekt ist hier das lokale (inhomogene) Magnetfeld von Interesse.

Man erreicht mit dieser Methode eine hohe Sensitivität, bezogen auf die Detektion magnetischer Streufelder. Eine komplette und detaillierte Beschreibung der Phänomene, die für die Mikro-Hallmagnetometrie wichtig sind, würde den Rahmen dieser Arbeit deutlich übersteigen. Deswegen wird in diesem Kapitel nur auf die wichtigsten und für diese Arbeit entscheidenden Aspekte dieser Messmethode eingegangen. Für eine weiterführende Beschreibung wird auf die Literaturangaben verwiesen<sup>10</sup>.

Zusammenfassend ist das Prinzip der Mikro-Hallmagnetometrie in Abbildung 2.28 dargestellt. Die einige 10 nm unterhalb der Halbleiteroberfläche befindlichen Elektronen innerhalb des 2DEGs, werden durch das magnetische Streufeld des auf der Kreuzungsfläche positionierten Mikromagneten abgelenkt. Ursache hierfür ist die klassische Lorentzkraft. Die dadurch entstehende Spannungsdifferenz an den senkrecht zum Strompfad befindlichen Spannungsproben (Hallkontakten) ist proportional zu diesem Streufeld. Im Gegensatz zu einem homogenen Magnetfeld, das den gesamten Kreuzungspfad durchdringt (globaler bzw. gewöhnlicher Halleffekt), spielt bei der Methode der Mikro-Hallmagnetometrie nur die (lokale) magnetische Streufeldkomponente für die Ablenkung der Elektronen eine entscheidende Rolle. Deswegen bezeichnet man dieses Prinzip auch als *lokalen Halleffekt*. Dabei liegen die typischen Breiten von Strom- und Hall-

<sup>10</sup>Zum Einblick in diese physikalische Messmethode der Mikro-Hallmagnetometrie, sei insbesondere auf die Arbeiten von Schuh [65] und Rahm [46] verwiesen.





**Abbildung 2.28:** Grundprinzip eines Mikrohallensors: Der eigentlich sensorische Teil ist das einige 10 nm unterhalb der Halbleiter-Oberfläche befindliche 2DEG. Die im 2DEG in Stromrichtung beweglichen Elektronen werden durch die z-Komponente des Streufeldes des beispielhaft dargestellten Magneten abgelenkt und schaffen dadurch eine Spannungsdifferenz an den Enden des zum Strompfad senkrechten Hallpfades. Hier kann proportional zum eingepprägten Streufeld die Hallspannung abgegriffen werden. Dabei ist die dunkel eingefärbte aktive Fläche entscheidend für die quantitative Mittelung des Feldes.

pfad und damit der Kreuzungsfläche im Bereich von etwa  $1 \mu\text{m}$  und darunter. Auf die dabei auftretenden Transportregime wird später eingegangen.

Durch ein angelegtes äußeres magnetisches Feld, das je nach Orientierung des magnetischen Teilchens auf der aktiven Fläche und dessen Magnetisierung senkrecht zur aktiven Fläche (out of plane) oder in der Ebene der aktiven Fläche (in plane) angelegt werden kann, wird das magnetische Teilchen ummagnetisiert. Der Einfluss dieses äußeren Feldes auf die Hallspannung kann leicht ermittelt und bei der Bestimmung der magnetischen Eigenschaften des zu vermessenden Teilchens berücksichtigt werden.

### 2.6.2 Zweidimensionale Elektronengase

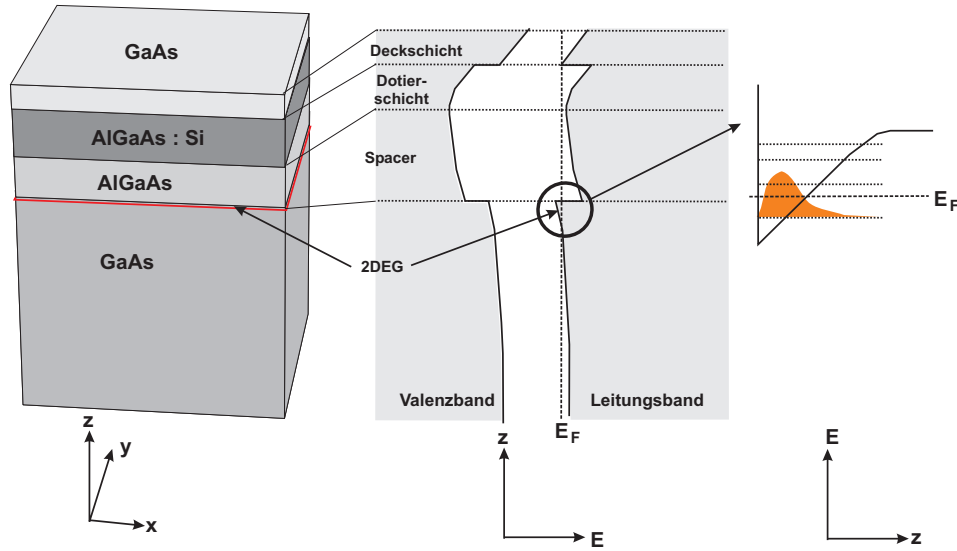
Grundlage für die verwendeten 2DEGs bilden GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen. Als alternatives Material für die Mikro-Hallmagnetometrie ist noch InAs in Gebrauch [66], was sich insbesondere durch seine geringere Verarmungslänge am Probenrand auszeichnet. Dadurch sind Hallsensoren mit noch kleineren effektiven Breiten möglich, die durch die geringere Verarmungslänge auch besser kontrollierbar sind. Dennoch sind InAs Hallsensoren teilweise deutlich schwerer zu prozessieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nur GaAs/AlGaAs-Heterostrukturen verwendet, die typische Verarmungslängen von etwa 100 nm aufweisen.

Generell lassen sich mit Heterostrukturen eine hohe Streufeldsensitivität bei gleichzeitig geringer Ladungsträgerdichte und hoher elektrischer Leitfähigkeit vereinen. Dies sind wichtige und unabdingbare Eigenschaften für die Ermittlung von kleinen Streufeldern von Mikromagneten. Ersichtlich ist dies an der folgenden Gleichung:

$$U_H = \frac{IB}{|e| n_s} \quad (2.22)$$

Dabei steht  $U_H$  für die Hallspannung,  $I$  für die Stromstärke und  $n_s$  für die Ladungsträgerdichte. Mittels Molekularstrahlepitaxie lassen sich unterschiedliche Halbleiter atomlagengenau und praktisch verspannungsfrei (aufgrund fast identischer Gitterkonstanten von GaAs und AlGaAs) aufeinander wachsen. Die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der Halbleiter bewirken einen speziellen Verlauf von Valenzbandkante und Leitungsband. In Abbildung 2.29 ist eine schematische Schichtabfolge einer typischen 2DEG Probe dargestellt.

Es tritt an der Übergangsgrenzfläche eine Bandverbiegung (Unstetigkeit im Verlauf der Bänder und damit ein elektrostatisches Potential) auf, das von positiv geladenen Donatoren einer Silizium-Dotierschicht im AlGaAs herrührt. Dies führt zur Bildung eines nahezu dreiecksförmigen Potentialtopfes (siehe Abbildung 2.29 rechts) an der Grenzfläche der beiden Halbleiter, in dem die von den Si-Atomen freigesetzten Elektronen teilweise eingefangen werden. Die geringe räumliche Ausdehnung des Potentialtopfes etwa in der Größenordnung von 10 nm, führt zu einer Quantisierung der Elektronenzustände in Wachstumsrichtung der Halbleiter (z-Achse). In der Regel ist nur das unterste Niveau besetzt. Damit ist die Bewegung der Elektronen senkrecht zur Grenzfläche unterbunden, entspricht aber in x und y Richtung also senkrecht zur Grenzfläche praktisch dem Zustand frei beweglicher Elektronen. Dadurch entsteht eine zweidimensionale leitende Schicht von Elektronen zwischen den Grenzflächen, das 2DEG.



**Abbildung 2.29:** Vertikaler Aufbau einer Halbleiterheterostruktur: Durch die Schichtung (links) der verschiedenen Halbleiter, kommt es zu einem speziellen Bandverlauf (Mitte). An der Grenzfläche der Halbleiter entsteht als Folge dazu eine Inversion und damit ein Potentialtopf. Es kommt zur Bildung eines 2DEGs (rechts). Unten sind die jeweiligen Koordinatenachsen eingezeichnet,  $E$ : Energieskala.

Die leitenden Elektronen im 2DEG sind von den Donatoren in der Dotierschicht durch eine undotierte AlGaAs-Spacerschicht (siehe Abbildung 2.29) getrennt. Dies ist ein Grund für die hohen Beweglichkeiten der Elektronen im 2DEG, da die als Störstellen wirkenden Donatoren nicht als Streuzentren für die Elektronen auftreten. Die Deckschicht ist eine Oxidationsschutzschicht für die darunter liegende Heterostruktur. Die in dieser Arbeit und allgemein für die Mikro-Hallmagnetometrie benutzten 2DEG Proben, zeichnen sich durch eine sehr dünne Deckschicht aus, um den Abstand des magnetischen Teilchens von der sensitiven 2DEG Schicht so gering wie möglich zu halten. Typische Abstände der in dieser Arbeit verwendeten Proben lagen bei 35 bis 50 nm.

Eine wichtige charakteristische Größe im Zusammenhang mit 2DEGs ist die Ladungsträgerdichte  $n_s$ . Bei periodischen Randbedingungen und unter Anwendung der Fermi-Dirac-Statistik erhält man

$$n_s = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} (E_f - E_s) \quad (2.23)$$

wobei  $E_f$  für die Fermi-Energie und  $m^*$  für die effektive Masse stehen. Ein

typischer Wert liegt bei  $n_s = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$  (nach [46]). Aus der Ladungsträgerdichte lassen sich bereits die wichtigsten charakteristischen Eigenschaften der Elektronen in einem 2DEG an der Fermi-Kante, die zur Beschreibung des Transportverhaltens wichtig sind, bestimmen. Aus  $(E_f - E_s) = (\hbar^2 k_f^2 / (2m^*))$  folgen:

$$k_f = \sqrt{2\pi n_s} \quad (2.24)$$

$$\lambda_f = \frac{2\pi}{k_f} = \sqrt{2\pi/n_s} \quad (2.25)$$

$$v_f = \frac{\hbar k_f}{m^*} = \frac{\hbar}{m^*} \sqrt{2\pi n_s} \quad (2.26)$$

wobei  $k_f$  die Wellenzahl,  $\lambda_f$  die Fermiwellenlänge und  $v_f$  die sogenannte Fermi-Geschwindigkeit der Elektronen bezeichnet.

### 2.6.3 Das Drudemodell

Das elementare Drude-Modell bietet den ersten Schritt zum Verständnis der Transportphänomene von 2DEGs in elektrischen und (schwachen) magnetischen Feldern. Dabei geht das Modell von quasi freien Elektronen aus, die an Abweichungen bzw. Störungen der perfekten Kristallstruktur, wie Verunreinigungen, Phononen oder Gitterdefekten, gestreut werden können. Die mittlere Zeit zwischen zwei Kollisionen wird auch als Relaxationszeit  $\tau$  bezeichnet. Mit der bereits erwähnten effektiven Masse  $m^*$  berücksichtigt man (näherungsweise) das periodische Gitterpotential, durch das sich die Elektronen bewegen. Bei GaAs wird als effektive Masse  $m^* = 0,067m_e$  gesetzt ( $m_e$  Masse des freien Elektrons). Liegt nun ein elektrisches Feld  $\mathbf{E}$  an, so ergibt sich

$$\frac{m^* \mathbf{v}_d}{\tau} = \mathbf{E}e \quad (2.27)$$

mit  $v_d$ , der Driftgeschwindigkeit. Den Quotienten aus Driftgeschwindigkeit und elektrischer Feldstärke bezeichnet man als Beweglichkeit  $\mu$

$$\mu \equiv \frac{|m^* \mathbf{v}_d|}{E}, \Rightarrow \mu = \frac{|e| \tau}{m^*}. \quad (2.28)$$

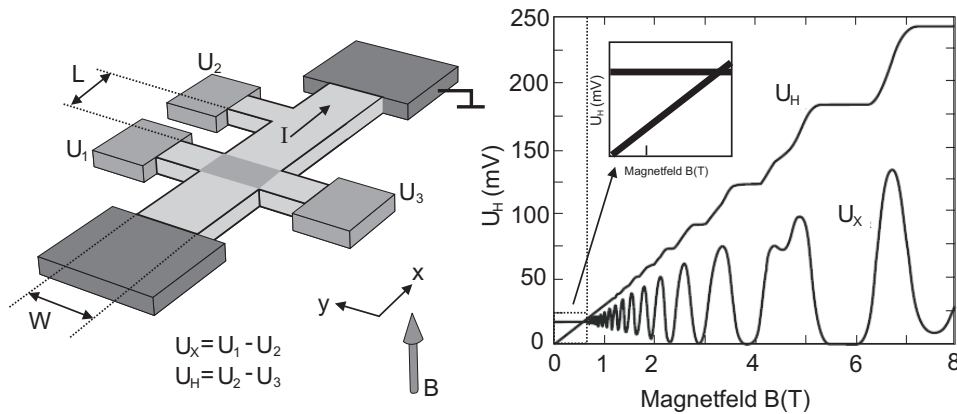
Typische Werte für Beweglichkeiten von in dieser Arbeit verwendeten Proben lagen um  $\mu = 5 \cdot 10^5 \frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$  [46]. Aus der obigen Formel für die Beweglichkeit erhält man die Drude-Leitfähigkeit

$$\sigma = \frac{n_s e^2 \tau}{m^*}. \quad (2.29)$$

Bei gleichzeitigem Vorhandensein eines äußeren homogenen magnetischen Feldes  $\mathbf{B}$  senkrecht zum 2DEG ergibt sich für die Beschreibung des Transports

im 2DEG ein anderes Bild. Hier muss die Leitfähigkeit  $\hat{\rho}$  durch einen Tensor dargestellt werden. Mit  $\hat{\rho} = \sigma^{-1}$  und gemäß  $\mathbf{E} = \hat{\rho}\mathbf{j}$  ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \rho_{xx} & \rho_{yx} \\ \rho_{xy} & \rho_{yy} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} = \sigma^{-1} \begin{bmatrix} 1 & -\mu B \\ \mu B & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} \quad (2.30)$$



**Abbildung 2.30:** Die geometrischen Verhältnisse beim Drude Modell sind im linken Bild dargestellt. Im rechten Bild ist die Hallspannung  $U_H$  gegen das Magnetfeld  $B$  aufgetragen. Bei kleinen Feldern von  $B < 0,5$  T, wie im Inset des rechten Bildes vergrößert gezeigt, ist die Hallspannung  $U_H$  linear steigend mit dem Magnetfeld, während die Längsspannung  $U_X$  konstant bleibt. Bei höheren Feldern kommt der Quantenhalleffekt zum tragen und in der Längsspannung treten Shubnikov-de-Haas-Oszillationen auf. Nach [67].

Nimmt man eine Hallbargeometrie wie in Abbildung 2.30 gezeigt an, so lassen sich die Ladungsträgerdichten und die Beweglichkeit durch obige Formel ermitteln. Geometrisch bedingt ist der Stromfluss in x-Richtung aber nicht in y-Richtung möglich. Damit werden  $j_x = I/W$  und  $j_y = 0$ . Mit  $E_x = U/L$  und  $E_y = U_H/W$  folgen für die Ladungsträgerdichte  $n_s$  und die Beweglichkeit  $\mu$ :

$$n_s = \frac{I/|e|}{\frac{dU_H}{dB}} \quad (2.31)$$

$$\mu = \frac{I/|e|}{n_s U_x W/L} \quad (2.32)$$

Bei gewöhnlichen Magnetowiderstandsmessungen kann man die charakteristischen Größen des 2DEGs  $n_s$  und  $\mu$  mit obigen Gleichungen ermitteln. Diese beiden Größen bleiben aber nur konstant, wenn Beleuchtungsverhältnisse oder Temperatur nicht verändert werden. Aus diesen Gleichungen ergeben sich auch die dazu äquivalenten Beziehungen für die Hall- und Längsspannung:

$$U_H = \frac{IB}{|e| n_s} \quad (2.33)$$

$$U_X = \frac{I}{|e| n_s \mu} \frac{L}{W} \quad (2.34)$$

Wie auch im rechten Bild von Abbildung 2.30 bei  $B < 0,5 \text{ T}$  (im Inset vergrößert dargestellt) ersichtlich, nimmt damit die Hall-Spannung linear mit der Magnetfeldstärke zu. Die Längsspannung bleibt unabhängig vom Magnetfeld  $B$  konstant. Für Magnetfelder von  $B > 0,5 \text{ T}$  weicht das Verhalten von Längs- und Hallspannung deutlich von der bisher Beschriebenen ab. Hier kommt der sogenannte Quanten-Halleffekt zum tragen. Zur Beschreibung dieses Phänomens sei u.a. auf [46], [67] verwiesen. Erwähnt werden soll in diesem Zusammenhang nur die in diesem Regime mögliche Bestimmung der Ladungsträgerdichte aus der Periodizität der Shubnikov-de-Haas-Oszillationen. Diese Oszillationen treten bei höheren Magnetfelder in der Längsspannung auf und gestatten nach

$$n_s = \frac{2e}{h} \frac{1}{\frac{1}{B_1} - \frac{1}{B_2}} \quad (2.35)$$

durch Auftragung der Indizes der Minima der SdH-Oszillationen als Funktion von  $1/B$  die Bestimmung von  $n_s$  aus der Steigung der sich ergebenden Gerade.

#### 2.6.4 Der lokale Hall-Effekt - Transportregime

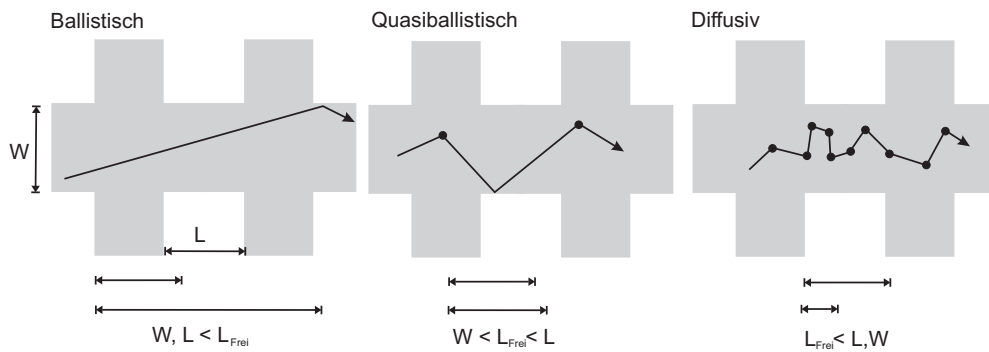
Im Gegensatz zum gewöhnlichen Halleffekt, bei dem das Magnetfeld homogen die aktive Fläche der Probe durchdringt, ergeben sich bei inhomogenen Magnetfeldern etwas andere Verhältnisse. Die Hallspannung  $U_H$  ist in diesem Fall mit dem *lokalen* Feld  $B_z = B_z(\mathbf{r})$ , das den Sensor im Bereich der aktiven Fläche (Kreuzungsfläche) durchdringt, gekoppelt. Man spricht deshalb in diesem Zusammenhang auch vom *lokalen Halleffekt*. Wie aus Abbildung 2.28 ersichtlich, durchdringt die aktive Fläche des Hallkreuzes ein stark inhomogenes Feld, verursacht durch ein mikromagnetisches Teilchen, oberhalb der Sensorfläche. Diese Verhältnisse liegen auch den Proben, die in dieser Arbeit beschrieben sind, zu Grunde. Die Magnetosomenkette, deren Feld in Näherung einem Dipolfeld entspricht, erzeugt am Ort der aktiven Fläche ein inhomogenes Feld.

Ein wichtiger Aspekt wurde bisher noch nicht betrachtet. Die Ausdehnungen der Probe im Verhältnis zu den freien Weglängen, d.h. den Abständen zwischen zwei Streueignissen, haben verschiedene Transportregime zur Folge. Man unterscheidet je nach Streumechanismus dabei zwischen folgenden Transportregimen: Von *ballistischem* Transport spricht man, wenn sich die Elektronen über

die gesamte Breite und Ausdehnung des Hallkreuzes, d.h. zwischen den Potentialsonden bewegen können, ohne gestreut zu werden<sup>11</sup>. Anders ausgedrückt ergibt sich ballistischer Transport, wenn die freie Weglänge wesentlich größer als die Ausdehnung des Hallsensor ist. Die freie Weglänge, definiert als der geometrische Abstand zwischen zwei Streueignissen, ergibt sich zu:

$$L_{frei} = v_f \tau_m = \frac{\hbar}{e} \mu \sqrt{2\pi n_s} \quad (2.36)$$

Setzt man typische Werte für  $n_s = 5 \cdot 10^{11}$  und  $\mu = 5 \cdot 10^5 \frac{cm^2}{Vs}$ , erhält man typische freie Weglängen von in dieser Arbeit verwendeten Proben zu  $L_{frei} \simeq 6 \mu m$ . Im weiteren Fall, wenn also die freie Weglänge deutlich kleiner als die geometrische Ausdehnung des Hallsensors ist, ergibt sich ein anderes Transportregime: man spricht hier vom sogenannten *Diffusiven Transportregime*. Veranschaulicht sind diese beiden Regime auch in Abbildung 2.31.



**Abbildung 2.31:** Veranschaulichung der Transportregime in Halbleiterheterostrukturen; angegeben sind verschiedene Elektronenbahnen und Streulängen für die im Text erläuterten Transportregime. Ein Streueignis ist hier als schwarzer Punkt angedeutet. Die geometrischen Relationen von Probenabmessungen zur Streulänge definieren die verschiedene Regime. Nach [46] und [68].

In dieser Abbildung sind auch die geometrischen Relationen zwischen den Abmessungen der Halbleiterstruktur zur Streulänge als Einteilung in die verschiedenen Transportregime gezeigt. Solange die Einschränkung des 2DEG noch deutlich größer ist als  $L_{frei}$  ( $L_{frei} < L, W$ ) befindet sich die Probe im diffusiven Regime (Abbildung 2.31 rechts). Verringert sich die freie Weglänge aufgrund von Streumechanismen und -ereignissen, ist man im quasiballistischen Bereich ( $W < L_{frei} < L$ ). Ist schließlich  $W, L < L_{frei}$ , dann spricht man von balli-

<sup>11</sup>Unter Streumechanismen sind solche nach dem Drude Modell gemeint, also beispielsweise durch Störstellen hervorgerufene Streuungen.

stischem Regime, wo Streuung an Verunreinigungen eine untergeordnete Rolle spielt. Der Transport in einem bestimmten Regime ist bei Halbleiterheterostrukturen auch noch abhängig vom jeweiligen Temperaturbereich. Bei tiefen Temperaturen (unterhalb 77 K, der Siedetemperatur von flüssigem Stickstoff) befinden sich 2DEG-Hall-Kreuze aus GaAs/AlGaAs mit typischen Kreuzbreiten von  $W, L \leq 1 \mu\text{m}$  im ballistischen Transportregime [69]. Zur Beschreibung des Elektronentransports im ballistischen Regime, hat sich das sogenannte Billard-Modell von Beenakker und van Houten (siehe [68] und [70]) bewährt. Die Elektronen werden als klassische Teilchen angenommen, die an den Begrenzungen des 2DEGs spiegelnd reflektiert werden. Mit diesem Bild als Grundlage, kann eine Relation für die Hall-Spannung entwickelt werden, in dem man die klassischen Trajektorien einer großen Anzahl von Ladungsträgern im Kreuzungsbereich betrachtet. Eine statistische Auswertung der Zielorte der Trajektorien in den Kreuzungsmündungen ergibt Transmissions- und Reflexionswahrscheinlichkeiten. Hieraus kann die Hallspannung ermittelt werden. Im ballistischen Transport ergibt sich ein einfacher Zusammenhang zwischen gemessener Hall-Spannung und magnetischer Flussdichte durch die aktive Fläche.

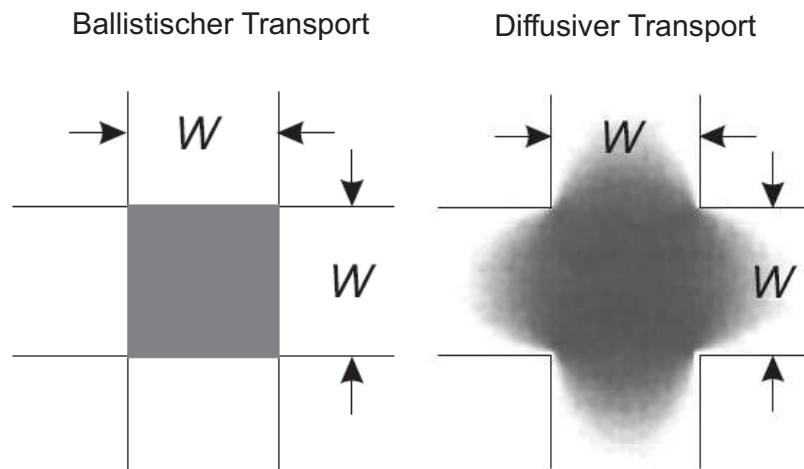
Bei höheren Temperaturen gelangt man in das Regime des diffusiven Transportes<sup>12</sup>. Theoretische Berechnungen und Untersuchungen [71] haben gezeigt, daß auch im diffusiven Regime, die Hall-Spannung nicht vom Verlauf des magnetischen Feldes im Detail abhängt, sondern vielmehr ein Maß für den gesamten magnetischen Fluss durch die Kreuzungsregion darstellt. Der entscheidende Unterschied zum ballistischen Regime tritt hinsichtlich der Ausdehnung der magnetfeldsensitiven Fläche auf. Im diffusiven Regime kann diese Fläche etwa doppelt so groß sein wie im ballistischen (siehe Abbildung 2.32). Grund hierfür ist, daß sich in Folge des diffusiven Transports der Stromfluss auch in die Spannungsstellen ausbreitet. D.h. die aktive Fläche vergrößert sich in die Bereiche der Spannungsstellen hinein. Dabei vermindert sich aber die Sensitivität im Bereich der Spannungsstellen [46].

### 2.6.5 Einflüsse der Probengeometrie - Transportanomalien

Die exakte Kreuzgeometrie spielt für die Funktionsweise der Mikro-Hallsensoren eine entscheidende Rolle. Im Rahmen der Probenpräparation oder durch andere Ursachen, kann es zu Abweichungen von der idealen geometrischen Struktur der Hallkreuze kommen. Folge sind Anomalien im Transport, die auf die abweichenden geometrischen Verhältnisse der Probe zurückzuführen sind. In

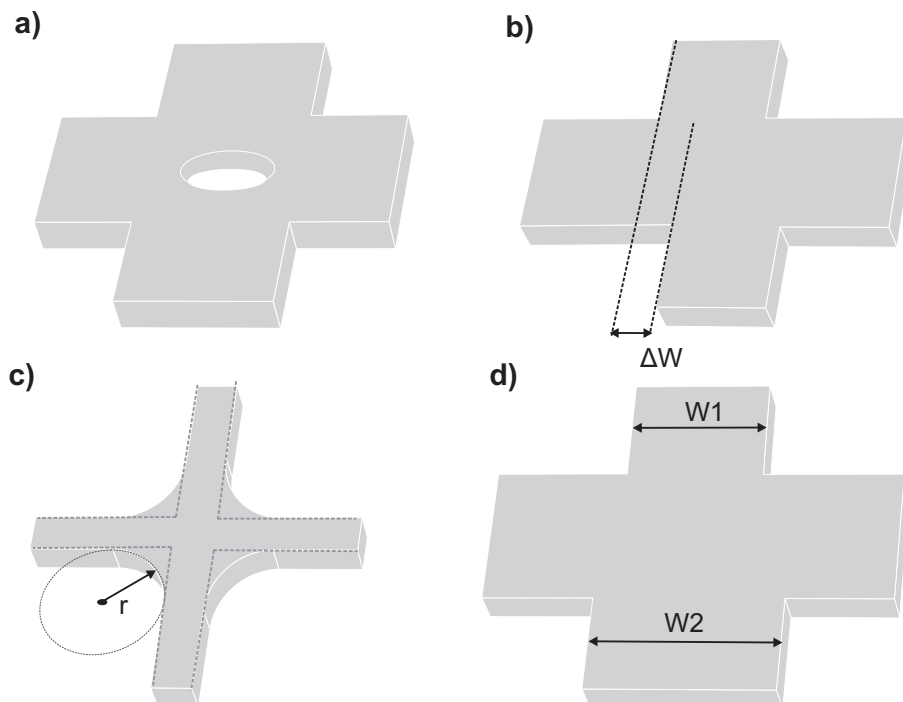
<sup>12</sup>Der Anteil der Phononenstreuung nimmt bei höheren Temperaturen deutlich zu und bewirkt eine Verringerung der freien Weglänge, auch unterhalb der geometrischen Abmessungen des Hallkreuzes.





**Abbildung 2.32:** Der Unterschied der aktiven Fläche im Falle des ballistischen und des diffusiven Regimes: Im Falle des ballistischen Regimes ist die aktive Fläche eindeutig durch die Kreuzungsfläche bestimmt. Beim diffusiven Regime kommt es zu einer Verschmierung der aktiven Fläche in die Sondenbereiche. Dies hat Konsequenzen für die Mittelung des magnetischen Streufeldes über die Sensorfläche. Aus [46].

Abbildung 2.33 sind verschiedene, mögliche Ursachen für Transportanomalien dargestellt. In Teilbild a) ist ein Teil der aktiven Fläche des Hallkreuzes ausgeschnitten, d.h. es wird nicht von einem magnetischen Feld durchdrungen; dies kann beispielsweise durch eine, auf der aktiven Fläche positionierte supraleitenden Kreisscheibe entstehen (Antidot). Bedingt durch den Meissner-Ochsenfeld Effekt wird ein homogen angelegtes magnetisches Feld senkrecht zur aktiven Fläche, aus dem Supraleiter herausgedrängt und durchsetzt somit die Fläche unterhalb des Supraleiters nicht. Dieser Bereich wirkt auf die ballistischen Elektronen als Streuzentrum. Im Fall b) und d) in Abbildung 2.33 kann der Hallspannung durch geometrischen Versatz der Hallkontakte eine Offsetspannung aufgeprägt sein. Nach [72] kann eine leichte Asymmetrie in der Hallstruktur, bedingt durch den Herstellungsprozess (Elektronenstrahl-Lithografie), zu einer seriellen Addition einer kleinen Offset-Spannung zur Hallspannung führen. Durch den Versatz der Hallabgriffe ergibt sich ein zusätzlicher Längsspannungsanteil, der bei der Hallspannung mitgemessen wird. Eine Asymmetrie in der aktiven Fläche, mit unterschiedlichen Länge zu Breite Verhältnis, führt zu einer Abnahme des Hallfaktors [71]. Durch eine schmälere Spannungssonde kann eine Erhöhung des räumlichen Auflösungsvermögens erreicht werden. Dies gilt für das diffusive Transportregime. Innerhalb der Kreuzfläche kommt es zu einem



**Abbildung 2.33:** Verschiedene Ursachen für mögliche Anomalien im Magnetowiderstand: a) Durch Einfluss eines äußeren inhomogenen Magnetfeldes kann ein Bereich auf der aktiven Fläche abgeschirmt sein. b) Durch einen Versatz  $\Delta W$  der Hallsonden kommt es zu einem Offset in der Hallspannung. c) Eine Abrundung der Kreuzungsecken (Krümmungsradius  $r$ ) als Folge des Herstellungsprozesses der Hallsonde, führt ebenfalls zu einer Anomalie im Magnetowiderstand (letztes Hallplateau). d) Unterschiedliche Sondengrößen ( $W1$  und  $W2$ ) haben unterschiedliche Sensitivitäten in den verschiedenen Bereichen der Sonde zur Folge.

Gebiet mit erhöhter Magnetfeldsensitivität.

Auch eine Rundung der Kreuzungsecken, Fall c) in Abbildung 2.33, führt zu einem speziellen Verhalten des Hallfaktors und hat damit ebenfalls Einfluß auf die Hallmessungen.

Nach Peeter und Li [69] [73] wird durch die Hallsonde im ballistischen Regime und bei kleinen B-Feldern der mittlere magnetische Fluß  $\langle B \rangle_{\text{mittel}}$  durch die aktive Fläche gemessen. Die Mittelung findet gleichmäßig innerhalb der aktiven Fläche statt. Man erhält:

$$U_{\text{Hall}} = \alpha \langle B \rangle_{\text{mittel}} \quad (2.37)$$

mit

$$\alpha = \frac{I}{en_S}. \quad (2.38)$$

Im Falle von starken magnetischen Feldern können die Elektronen so stark gestreut werden, daß sie in bestimmte Bereiche des Hallsensors nicht eindringen (siehe Abbildung 2.33) [74]. Hier bleibt also ein Teil der Sensorfläche ausgespart und die Mittelung über die gesamte aktive Fläche ist nicht mehr anwendbar. Mit Monte-Carlo Simulationen konnte durch Peeters et al. gezeigt werden, daß wenn der Abstand eines magnetischen Teilchens auf der aktiven Fläche zum 2DEG größer ist als die halbe Kreuzbreite, so stimmt der Hallwiderstand unabhängig von der Stärke des magnetischen Teilchens (Dipols) gut mit dem Hallwiderstand bei Mittelung des Feldes überein. Befindet sich dagegen das 2DEG näher an der Oberfläche und ist größeren lokalen Feldern ausgesetzt, so gibt es eine deutlichere Abweichung des Hallwiderstandes zum Hallwiderstand bei gemitteltem Feld [46]. Solche Phänomene sind bei den in dieser Arbeit auftretenden Streufeldern, der auf Hallkreuzen abgeschiedenen Magnetosomen, nicht zu erwarten. Die mit LLG-Micromagnetic-Simulator ermittelten Streufelder lagen im  $\mu T$  Bereich; die dabei erreichten Zyklotronradien reichen bei weiten nicht aus, um bestimmte Regionen des Hallkreuzes durch die Streufelder abzuschirmen, sodaß diese von den Elektronen nicht erreicht werden können.

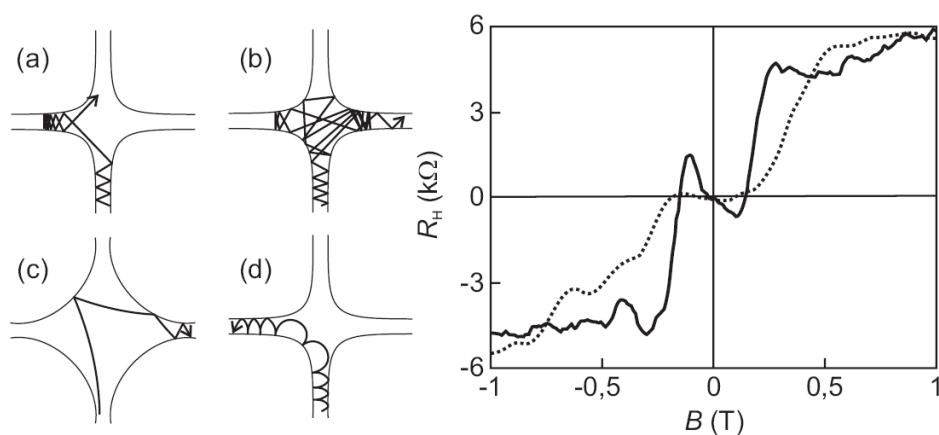
Abweichungen von der idealen Kreuzstruktur verursachen ebenfalls Anomalien. Unterschiedliche Strom- bzw. Spannungssonden, deren Versatz und eine Abrundung der Kreuzecken sind als Folgen des Probenpräparationsprozesses in diesem Zusammenhang zu nennen. Mittels lithografischer Prozesse hergestellte Kreuze weisen praktisch immer Rundungen der Kreuzecken auf, welche mit einem Kreisausschnitt (Krümmungsradius  $r$ , siehe Abbildung 2.33) näherungsweise beschrieben werden. Im ballistischen Regime hängt als Folge die Rundung der Kreuzecken vom Verhältnis Krümmungsradius  $r$  zur Kanalweite  $W$  ab. Ist das Verhältnis  $r/D = 0,1$  so gilt weiterhin die Gleichung für das ballistische Regime (hier im Falle einer magnetischen Kreisscheibe mit Durchmesser  $D$ , nach [46]):

$$\alpha^* = \frac{R_H}{\langle B \rangle}, \langle B \rangle = \left[ 1 - \pi \left( \frac{D}{2W} \right)^2 \right] B. \quad (2.39)$$

Ist das Verhältnis zwischen Scheibendurchmesser  $D$  und Kanalbreite  $W$  kleiner als 0,7 sind keine signifikanten Abweichungen vom Hallkoeffizienten zu erwarten. Durch die Abrundung der Ecken ergibt sich eine Vergrößerung der effektive Fläche um den Faktor  $4R^2 \left( 1 - \frac{\pi}{4} \right)$ .

Es ist zu bemerken, dass bei den, in dieser Arbeit beschriebenen Proben, bedingt durch den Präparationsprozess, eine gewisse Eckenrundung unvermeid-

lich war. Dramatischere Auswirkungen der Kreuzgeometrie auf die Hallspannung tritt im Fall des sogenannten Last-Hall-Plateau auf. Dieses weist ähnlich den Hall-Plateaus beim Quantenhalleffekt einen konstanten Verlauf über einen bestimmten Magnetfeldbereich auf [70] [68], nur bei wesentlich geringeren Feldern. Außerdem kann ein negativer Hallwiderstand beobachtet werden, bei dem die Ladungsträger Löcher anstatt Elektronen zu sein scheinen. Diese Effekte sind klassisch als Magneto-Size-Effekte im ballistischen Regime beschreibbar (Billard-Modell). Durch Berechnung der verschiedenen Trajektorien von Elektronen bei angelegtem senkrechtem Magnetfeld kann man Rückschluss auf die zugrunde liegenden Mechanismen gewinnen [75]. In 2.34 sind verschiedene Beispiele für Konfigurationen und Trajektorienbahnen gezeigt.



**Abbildung 2.34:** Schematische Darstellung von Transportanomalien im Billard-Modell, wie in Auftragung rechts gezeigt (gestrichelte Linie: Unterdrückung Halleffekt; durchgezogen: negativer Halleffekt). a) und b) zeigen Trajektorien zur Erklärung bei Unterdrückung des Halleffekts, Skizze c) für den negativen Halleffekt und schließlich d) als Beispielskizze für das letzte Hallplateau. Aus [46].

Die Unterdrückung des Halleffekts wird auf Kollimation, zusammen mit manigfacher Streuung der Elektronen im Hallsensor zurückgeführt. Sind die Ecken der Sensorstruktur wie in Abbildung 2.33 und 2.34 gezeigt, abgerundet, ist es für die Elektronen aus dem Stromkanal aufgrund dieser Eckenform nicht möglich in die, vom niedrigen Magnetfeld favorisierte Spannungssonde einzutreten [75]. Stattdessen wird das Elektron wie in den Abbildungen gezeigt, vielfach gestreut. Beim negativen Hall-Widerstand spielt ein Rückprallmechanismus eine Rolle, bei dem die Elektronen aufgrund der Lorentzkraft zwar in eine Richtung abgelenkt werden, aber nach der Rückstreuung vom Sondenrand in die

gegenüberliegende Spannungssonde hineingeworfen werden.

Beim letzten Hallplateau [76] werden die Elektronen wie in Abbildung 2.34 d) gezeigt entlang des Randes der Struktur geführt. Dies hängt damit zusammen, dass der Durchmesser der Zyklotronbahnen bei diesen Magnetfeldern gerade mit der Kreuzbreite übereinstimmt. In dieser Arbeit wurden bei den Messungen keine der beschriebenen Magnetowiderstandsanomalien beobachtet. Ausnahme bildete ein permanent auftretender Offset in der Hallspannung. Zwei Ursachen für das Nichtauftreten der anderen Transportanomalien sind hier ähnlich der Arbeit von Rahm [46] zu nennen. Die in dieser Arbeit beschriebenen Sonden haben Eckenradien, die deutlich kleiner als die Breite der 2DEG Kanäle sind. Es tritt damit auch nach obiger Erläuterung kein letztes Hallplateau auf. Für die Unterdrückung des Halleffekts sind maximale Kanalbreiten von 300 nm bzw 200 nm bestimmt worden [77], [78]. Die minimalen Kreuzbreiten der in dieser Arbeit verwendeten Sensoren lag bei 500 nm. Darüber hinaus sind die in dieser Arbeit verwendeten Stromdichten analog zu [46] deutlich größer, als wie in den Arbeiten zu den Transportanomalien angegeben.

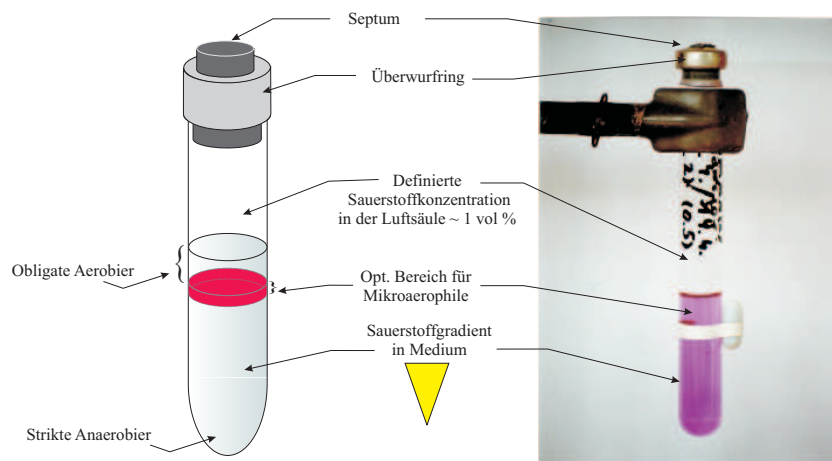


## Kapitel 3

# Mikrobiologische Methoden

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten mikrobiologischen Methoden erläutert. Es soll dazu dienen, einen Eindruck vom elementaren Umgang und von der Vorbereitung der Proben aus mikrobiologischer Sicht zu vermitteln. Ein wichtiger Teilaspekt dieser Arbeit, vor der physikalischen Probenpräparation, war die Vorbereitung der Untersuchungsobjekte selbst, den Bakterien. Es stellte sich heraus, daß es grundlegend nötig war, sich von Grund auf mit elementaren mikrobiologischen Arbeitstechniken und Methoden vertraut zu machen. Die selbst durchgeführte Kultivierung und Stammhaltung der zu untersuchenden Stämme *Magnetospirillum magnetotacticum* und *Gryphowaldense* hat gegenüber der Verwendung von fertigen, über Kultursammlungen erhältlichen Reinkulturen, mehrere positive Aspekte:

- *Unbegrenzt* vorliegende, nachwachsende Proben nahezu gleicher Qualität, die ad hoc zur Verfügung stehen.
- Verwendung von jeweils *frischen Reinkulturen*, die eine wissenschaftliche Untersuchung an einem bestimmten Stamm von Mikroorganismen erst ermöglichen (siehe oben). Der Einfluss von Mutationen kann, auch bei Erneuerung des Mediums nach mehreren Überimpfungsschritten vernachlässigt werden.
- *Unabhängigkeit von Kultursammlungen*: bis auf die Stammkultur, die von einer Kultursammlung bezogen werden muß, ist keine weitere Isolierung und Anreicherung notwendig.
- *Vertrautwerden mit den grundlegenden mikrobiologischen Methoden*: um bestimmte Prozessschritte beim Handhaben der Mikroorganismen im Zusammenhang mit der physikalischen Probenpräparation besser verstehen und anpassen zu können, ist die Kenntnis von elementaren, mikrobiologische Methoden notwendig.



**Abbildung 3.1:** Die hauptsächlich verwendete Kulturform war die sogenannte Rollrandkultur. Ein Rollrandglas wird über ein Septum und einen Überwurfing gasdicht verschlossen. In der Luftsäule wird eine definierte Sauerstoffkonzentration von ca. 1 vol% eingestellt. Das hat zur Folge, daß sich im Medium ein Sauerstoffgradient bildet. Dieser weist in einem bestimmten Abstand zur Medienoberfläche (rote Schicht im linken Schema), die optimalen Bedingungen für mikroaerophile Bakterien auf. Rechts ein Foto eines typischen Rollrandkulturglases. Der magnetische Rührfisch am Glas dient als einfaches Mittel zur Kontrolle des Anwachsens der Kultur. An den Polen des Magneten bildet sich auf der Innenseite des Glases ein Bakterienrasen. Die violette Einfärbung des Mediums ist auf den Redoxindikator Resazurin zurückzuführen.

Die Kultivierung ist die Grundlage einer Stammhaltung von Mikroorganismen. Es gibt verschiedene Möglichkeiten Mikroorganismen verfügbar für Untersuchungen zu halten. Zunächst werden die allgemeinen Aspekte zur Kultivierung von Mikroorganismen erläutert. Anschließend werden die in dieser Arbeit angewendeten Verfahren und Kulturtechniken vorgestellt und kurz auf ihre Bedeutung für die Probenpräparation eingegangen.

### 3.1 Kultivierung von Mikroorganismen

In der Natur teilen sich Mikroorganismen in gemischten Populationen den gleichen Lebensraum (Habitat), als Lebensgemeinschaften mit anderen Organismen. Für wissenschaftliche Untersuchungen ist es vorteilhaft, nur den jeweils zu untersuchenden Organismus, beispielsweise einen Bakterienstamm, in einer Probe, ohne Vermischung mit anderen Fremdorganismen vorzufinden. Aus die-



sem Grund werden im Labor Reinkulturen<sup>1</sup> angestrebt, da man hier gezielt mit einem einzelnen speziellen Stamm arbeiten kann. Deshalb setzt sich die Mikrobiologie als wichtiges Ziel Reinkulturen von Mikroorganismen unter definierten Laborbedingungen zu erhalten. Dabei muss zunächst der zu untersuchende Organismus isoliert werden. Anschließend müssen die optimalen, idealerweise selektiven Wachstumsbedingungen (die im Idealfall das Wachstum anderer Organismen nicht unterstützen u.U. sogar hemmen) gefunden werden. Als Optimum findet eine Anreicherung des Stammes in einer Reinkultur statt, d.h. der betreffende Organismus liegt auch in ausreichend hoher Zelldichte vor. Es liegt nahe, magnetischen Bakterien durch statische, inhomogene magnetische Felder aus der Anreicherungskultur zu isolieren. Die Vorgehensweise ist detailliert beschrieben in der Veröffentlichung von Blakemore [18].

Die verschiedenen Kultivierungstechniken von Mikroorganismen unterscheiden sich nach mannigfaltigen Aspekten, wie Metabolismus, Bevorzugung bestimmter Habitate (hohe Temperaturen, niedrige Sauerstoffgehalte etc.). Diese müssen, falls möglich, auf die entsprechende Spezies angepasst werden. Hier soll nur auf die Kultivierung von *mikroaerophilen Bakterien* eingegangen werden. Einen allgemeinen Überblick über Wachstum und Kultivierung von Mikroorganismen geben [87], [88] und [89].

Je nach Bedarf und Art der Kultivierung gibt es verschiedene Sorten von Kulturgefäßen und Nährböden bzw. Medien. Im Falle der in dieser Arbeit verwendeten Medien handelt es sich um flüssige Kulturmedien in einem gasdicht verschlossenen Rollrandglas (siehe Abbildung 3.1). Über ein Septum lassen sich mit Hilfe einer Spritze mit einer feinen Kanüle, sämtliche Manipulationen an der Kultur vornehmen, ohne die definierten Sauerstoffkonzentrationen zu stören. Außerdem gewährleistet dies zusammen mit einem strikt sterilen Umgang mit den Kulturproben, daß man die Reinkultur nicht durch Fremdorganismen verunreinigt. Die Rollrandkultur stellt eine gebräuchliche Art der Kultur von mikroaerophilen Mikroorganismen dar, da über die Einstellung einer bestimmten Sauerstoffkonzentration in der Luftsäule über dem Medium, bewirkt wird, daß sich im Medium selbst ein definierter Sauerstoffgradient bildet. So finden die Bakterien einige Millimeter unterhalb der Mediumoberfläche die optimalen Bedingungen für ihr Wachstum vor. Das Medium selbst ist *chemisch definiert*, d.h. es besteht aus einer festen Mischung von bestimmten Inhaltsstoffen. Im Gegensatz zu undefinierten und komplexen Nährböden für Mikroorganismen,

---

<sup>1</sup>Unter einer Reinkultur versteht man eine einheitliche Population eines bestimmten Stammes von Mikroorganismen unter Laborbedingung. Idealerweise ist eine Reinkultur die Nachkommenschaft (Klon) einer einzelnen Zelle des entsprechenden Organismus [87].

deren Nährstoffbedürfnisse noch nicht ausreichend bekannt sind <sup>2</sup>, ist im Falle der hier benutzten Medien die genaue chemische Zusammensetzung ermittelt worden. Die Medienbestandteile sind direkt aus der Kulturanweisung des Catalogue of Strains 1998, Seite 335 der DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH) entnommen. Die Medienbestandteile sind im Detail im Anhang zu dieser Arbeit aufgeführt. Von der DSMZ stammen auch die Mutterkulturen, die Grundlage für die im Hause angelegten Kulturen von *Magnetospirillum magnetotacticum* waren. Die Bestandteile des Mediums lassen sich wie folgt einteilen (siehe [87], [88], [89]):

1. **Makroelemente** wie Stickstoff, Natrium, Kalium, Phosphor und andere müssen dem Medium in ausreichender Menge in Form von Verbindungen zugegeben werden, um ein Wachsen der Kultur zu ermöglichen. Diese Elemente werden für wichtige molekulare Bestandteile der Zelle benötigt. Im verwendeten Medium wird z.B. Phosphor in Form von Kaliumhydrogenphosphat  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  zugegeben.
2. **Mikro- oder Spurenelemente** wie Mangan, Molybdän, Kalzium, Cobalt und andere. Diese Schwermetalle sind hauptsächlich Bestandteil der Enzyme, die anorganische Elemente oder Verbindungen umsetzen. Sie liegen nur in mikromolaren Konzentrationen vor, da bereits leicht höhere Konzentrationen toxisch wirken können. Normalerweise erfolgt das Einbringen in das Medium aus einer bereits vorher angesetzten Spurenelementelösung (Zusammensetzung siehe Anhang).
3. **Vitaminlösung** Diese wird dem Medium ebenfalls aus einer vorher angesetzten Lösung mit Standardzusammensetzung dargeboten.
4. Als **Kohlenstoff- und Energiequelle** bei den chemolithoautotrophen<sup>3</sup> Stämmen *Magnetospirillum magnetotacticum* und *gryphiswaldense* fungiert  $\text{CO}_2$ . Die Energiegewinnung erfolgt in der Regel durch Atmung mit Sauerstoff als terminalen Wasserstoff-Akzeptor. Verwenden Mikroorganismen Nitrat, Nitrit oder Distickstoffoxid als Wasserstoff-Akzeptor im Zuge einer anaeroben Atmung, bezeichnet man dies als chemolithotroph [87]. Kohlendioxid ist alleinige Kohlenstoff-Quelle. Sie sind daher autotroph, also von keinen weiteren C-Quellen abhängig.

<sup>2</sup>Diese Nährböden oder Medien enthalten komplexe Stoffe wie Hefeextrakte, Molke oder Fleischextrakte, deren genaue chemische Bedeutung, bezogen auf das mikrobielle Wachstum nicht bekannt ist.

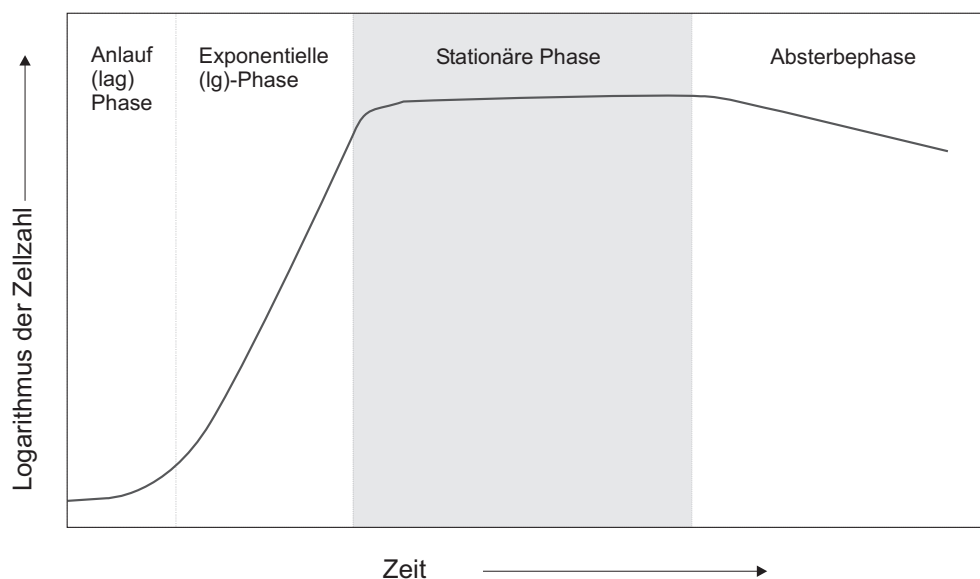
<sup>3</sup>Chemolithotrophie bezeichnet die Lebensweise mit anorganischem Wasserstoff-Donator.

5. Die **Wasserstoffionenkonzentration** wird durch Einstellen des pH-Werts gewährleistet. Die Konzentrationen von  $H^+$  und  $OH^-$  Ionen stellt eine wichtige Grundeigenschaft des Mediums dar, da Mikroorganismen nur unter den für sie optimalen Konzentrationen wachsen können. Das Medium für *Magnetospirillum magnetotacticum* wird dabei auf einen pH-Wert um 6.5 durch Zugabe von NaOH eingestellt.
6. Die 0.01 M **Eisenquinalösung** stellt das zur Bildung von Magnetit notwendige Eisen in Form von  $FeCl_3 \otimes 6 H_2O$  (im Wasserkomplex) zur Verfügung.
7. **Bidestilliertes Wasser** bildet die Mediengrundlage und ist das Lösungsmittel für alle andere Medienbestandteile.
8. Fakultativ kann dem Medium noch ein **Redoxindikator** wie Resazurin zugegeben werden. Dies empfiehlt sich vor allem bei anaeroben und mikroaerophilen Kulturen, wie es auch hier der Fall ist, um die Sauerstoffkonzentration im Medium zu kontrollieren.

Darüber hinaus muß in einer Kultur auch dafür gesorgt sein, daß weitere Umweltbedingungen für das Wachstum optimal eingestellt sind. Optimales Wachstum findet bei den in dieser Arbeit verwendeten Kulturen durch Inkubation bei 30° C statt. Magnetische Bakterien werden generell häufig als schwer kultivierbar bezeichnet [25], [33]. Bisher sind unter den bekannten und beschriebenen Bakterien, die geomagnetische Taxis zeigen, erst wenige Stämme unter Laborbedingungen reproduzierbar kultiviert worden. Davon sind zwei auch bei Kultursammlungen verfügbar: *Magnetospirillum magnetotacticum* [18] und *Magnetospirillum gryphiswaldense* [26] [25]. Die beiden Stämme werden bei der DSMZ [Deutsche Sammlung für Mikroorganismen und Zellkulturen in Darmstadt] als Stammkulturen zur Verfügung gestellt. Mit den von der DSMZ erhaltenen Reinkulturen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine eigene Stammhaltung von *Magnetospirillum magnetotacticum* und *Magnetospirillum gryphiswaldense* durchgeführt. Eine mittelfristige (mehrere Monate lange) Aufbewahrung und Erhaltung der Mikroorganismen wird dadurch ermöglicht.

### 3.1.1 Mittelfristige Aufbewahrung: Periodisches Überimpfen

Zu diesem Zweck wurde das Verfahren des *periodischen Überimpfens* angewandt, um Arbeits- und Gebrauchskulturen stets in ausreichender Menge und kurzfristig zur Verfügung zu haben. Bei dieser Kulturtechnik überträgt man von

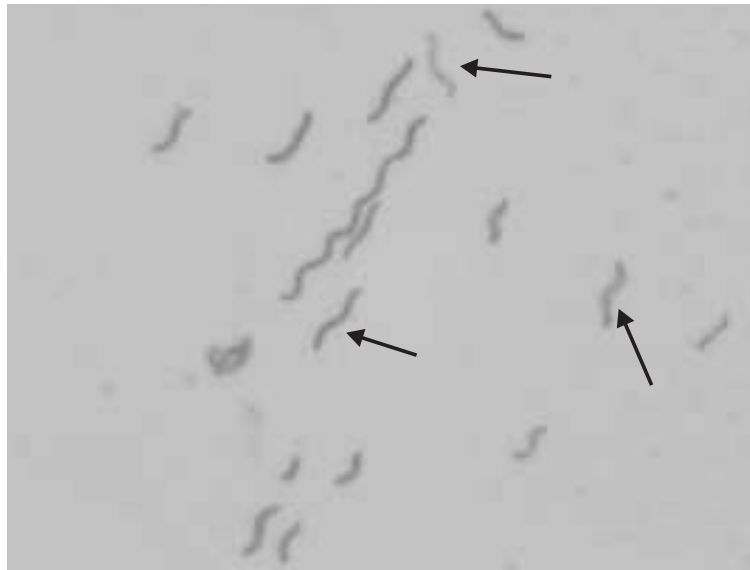


**Abbildung 3.2:** Die Wachstumskurve einer Bakterienkultur: Aufgetragen ist der Logarithmus der Lebendzellzahl gegen die Zeit. Es lassen sich mehrere Wachstumsphasen unterscheiden: Anlauf (oder lag) Phase, exponentielle (logarithmische) Phase, stationäre Phase und die Absterbephase. Durch das Überimpfen und Inkubieren sollte die Kultur möglichst in ihrer stationären Phase sein, um hohe Zellzahlen zu erhalten. Nach [87].

einer in Medium angewachsenen Kultur (d.h. die Kultur befindet sich in der stationären Phase ihres Wachstums siehe Abbildung 3.2) ein bestimmte Menge auf ein frisches Medium. Dies bezeichnet man als Animpfen oder Überimpfen. Die Vorteile dieser Methode sind der geringe apparative Aufwand und die kurze Reaktivierungszeit. Dem gegenüber stehen aber auch einige Nachteile, wie Selektion von Stämmen durch spontane Mutation und damit genetische Veränderung der Population und die Gefahr, daß Kontaminationen eingeschleppt werden können. Der gesamte Zyklus der Methode des periodischen Überimpfens angefangen vom Vorbereiten des Mediums, über das Animpfen und regelmäßige Überimpfen ist in der Abbildung 3.10 dargestellt.

### Vorbereitung des Mediums

Die Zubereitung des Mediums beginnt mit dem Einwiegen der meist in fester Form bereitgestellten Inhaltsstoffe. Das Einwiegen erfolgt wegen der anzustrebenden Genauigkeit mit einer Analysenwaage. Sind die Konzentrationen so gering, wie im Falle des Resazurins, muss eine verdünnte Lösung angesetzt werden.



**Abbildung 3.3:** *Hellfeldaufnahme von Magnetospirillum magnetotacticum in Kultur. Man erkennt die verschiedenen Größen der Bakterien die gleichzeitig in der Kultur auftreten können. Typische Größen liegen bei ca. 3 bis 5  $\mu\text{m}$ , wie bei den durch Pfeile markierten Bakterien. Es kommen aber auch deutlich größere vor. Es wurden vereinzelt in älteren Kulturen sogar einzelne Zellen mit ca. 15  $\mu\text{m}$  Länge gefunden.*

Im Falle der Vitamin- und Spurenelementanteile greift man auf standardisierte, vorgefertigte Lösungen zurück. Alle Stoffe werden unter ständigem Rühren in einem Becherglas mit bidestilliertem Wasser gelöst. Die pH-Wert-Einstellung erfolgt auf zwei Dezimalen genau mit Hilfe eines pH-Meters auf 6.40. Die vorgereinigten und ausgeheizten Rollrandgläser werden zu einem Drittel (20 ml) mit Hilfe eines Dispensers mit Medium befüllt und anschließend mit einem Septum (poröser, aber gasdichter Gummistopfen) und einem Metallring fest verschlossen. Um den Sauerstoffpartialdruck über dem Medium auf mikroaerophile Bedingungen zu bringen, wird wie folgt vorgegangen.

Die gasförmige Phase über dem Medium wird an einer Gasstation (bestehend aus einer Vakuumpumpe und Druckventilanschlüssen an Stickstoff- und andere Gasvorräte) mehrmals evakuiert. Anschließend wird durch abwechselndes Begasen mit Stickstoff und Evakuieren ein vollständiger Gasaustausch vollzogen. Ein Überdruck von 2 bar Stickstoff wird am Ende dieser Prozedur im Rollrandglas belassen. Die so präparierten Rollrandkulturen werden zur vollständigen Entfernung aller verunreinigenden Organismen (Sterilisation) unter 121°C zwölf Minuten lang autoklaviert (dampfsterilisiert). In einem speziellen Druckgefäß,

dem Autoklav, werden die Medien dabei einem heißen, unter Druck stehenden, gesättigten Wasserdampf (verspannter Dampf) ausgesetzt. Dies gewährleistet das sichere Abtöten von unerwünschten Mikroorganismen, und bewirkt, daß die Kulturgläser steril sind. Die so erhaltenen Kulturen sind fertig für das Animpfen und sollten bis dahin bei 4°C aufbewahrt werden. Ihre Haltbarkeit ist wegen den enthaltenen organischen Verbindungen auf ungefähr zwei bis drei Monate beschränkt.

### Animpfen und Überimpfen

Nach dem Autoklavieren ist die Sterilität des Mediums sichergestellt. Deshalb müssen die weiteren Arbeiten an der Kultur ebenfalls steril ablaufen. Sowohl beim Übertragen des Organismus von der Stammkultur auf die angesetzten Medien (Animpfen) als auch später beim Übertragen von einem Kulturrollrandgefäß auf ein anderes (Überimpfen), geht man wie folgt vor: Es wird mit einer Einmalspritze unter sterilen Bedingungen (Abflammen der Kanüle am Bunsenbrenner, Verwendung von sterilen Handschuhen usw.) eine definierte Menge<sup>4</sup> (das Inokulum) entnommen und über das Septum in das frische Medium übertragen<sup>5</sup>. Vorher wurde der Gasüberdruck des Stickstoffs im Rollrandglas durch eine Kanüle abgelassen und mit einer Spritze die gewünschte Menge Sauerstoff aus einer autoklavierten, also keimfreien Gasflasche mit einem bar Überdruck Luft zugegeben. Der Sauerstoffgehalt über dem Medium kann nun grob, je nach zugegebener Menge steriler Luft, auf ungefähr ein bis zwei Prozent Sauerstoffanteil eingestellt werden.

#### Tabelle Sauerstoffkonzentration

Entnahme von x ml aus steriler Flasche	⇒ O <sub>2</sub> -Gehalt über Medium
1.0 ml(0.9 ml)	⇒ 0.2/0.18 mlO <sub>2</sub> ≈ 1%
2.0 ml(1.8 ml)	⇒ 0.4/0.18 mlO <sub>2</sub> ≈ 2%
3.0 ml(2.7 ml)	⇒ 0.6/0.18 mlO <sub>2</sub> ≈ 3%
4.0 ml(3.6 ml)	⇒ 0.8/0.18 mlO <sub>2</sub> ≈ 4%
5.0 ml(4.5 ml)	⇒ 1.0/0.18 mlO <sub>2</sub> ≈ 5%
6.0 ml(5.4 ml)	⇒ 1.2/0.18 mlO <sub>2</sub> ≈ 6%

<sup>4</sup>Die Menge des Inokulums richtet sich nach dem Zustand der zu überimpfenden Kultur. Impft man mit einem geringeren Anteil an, so wird das Wachstum eher begünstigt und die erhaltenen Organismen sind stabiler.

<sup>5</sup>Es empfiehlt sich beim Animpfen einer neuen Kultur auf ein frisches Medium auf zwei Rollrandgläser anzuimpfen. Eines davon -wie beschrieben- von der Stammkultur und eines als Verdünnung von der frisch angeimpften Kultur auf das zweite. Dies liefert die sichere Bestätigung eines Anwachsens (nach entsprechender Zeit).

In der Tabelle sind die Entnahmekolumina für verschiedene Sauerstoffkonzentrationen über dem Medium aufgelistet. Dabei geht man bei diesen Größen von einer ungefähren Sauerstoffkonzentration von 20% der Luft aus, was auch der bei einem Bar Druck in der autoklavierten, mit normaler Atmosphärenluft gefüllten Gasflasche entspricht. Entnimmt man steril mit Hilfe einer ml-Spritze beispielsweise 1.8 ml und gibt dies auf die frische Rollrandkultur, bei der vorher der Stickstoffüberdruck abgelassen wurde, so folgt daraus ein Sauerstoffanteil über dem Medium von ungefähr 2%. Es ist zu bemerken, daß dies keine exakten Werte sind, was aber bezüglich des Anwachsens der Mikroorganismen keine entscheidende Rolle spielt, solange man sich im mikroaerophilen Konzentrationsbereich bewegt. Versuche an Kulturen mit verschiedenen Sauerstoffkonzentrationen haben mit den zur Verfügung stehenden Mitteln keine signifikanten Unterschiede ausmachen können. Schüler nennt als mikroaerophile Konzentration für optimale Magnetitbildung in Massenkultur (Flaschen von mehreren Litern in Fermenter in statischer Kultur oder unter ständigem Zuführen und Abführen von Nähr- und Abfallstoffen in einer kontinuierlichen Kultur) 1 %O<sub>2</sub> Konzentration bei einer Temperatur von 28°C und einem pH Wert von 7.0 [90]. In [18] wird eine detaillierte Auflistung der Abhängigkeit des Wachstums von *Magnetospirillum magnetotacticum* unter bestimmten Sauerstoffkonzentrationen beschrieben. Optimales Wachstum tritt bei einer Anfangskonzentration von 12% nach 121 bzw. 162 Stunden auf. Blakemore stellte aber fest, daß nur Zellen, die unter 6% und weniger Sauerstoffanteil in der Gasatmosphäre wuchsen, magnetotaktisch waren. Unter freiem Gasaustausch an Luft, also bei normalen Sauerstoffpartialdruck der Atmosphäre wachsen die Zellen von *Magnetospirillum magnetotacticum* stark reduziert. Die in dieser Arbeit verwendeten Sauerstoffkonzentrationen lagen durchwegs zwischen 1% und 2% und lieferten gute Zelldichten von magnetischen Bakterien.

Nach dem Animpfen der Medien mit dem Inokulum werden die Kulturen inkubiert. Hierbei werden den Organismen die optimalen Umweltbedingungen hinsichtlich Temperatur und Lichtverhältnissen angeboten, um ein Wachstum der Kultur anzuregen. Die Inkubation erfolgt unter ständiger Kontrolle des Wachstums über ca. 5 Tage (Inkubationszeit) bei *Magnetospirillum magnetotacticum* und ca. 10 Tage bei *Magnetospirillum gryphiswaldense*. Inkubiert wurde in einem Brutschrank bei 30°C.

Die Kontrolle des Wachstums erfolgt in einem Phasenkontrastmikroskop in Ölimmersion, wobei die Zellen im Gesichtsfeld abgezählt werden und ihr allgemeiner Zustand (Beweglichkeit, Deformationen etc.) protokolliert wird. Mit einem gewöhnlichen, magnetischen Rührfisch, der an das Rollrandglas geklebt wird, kann man bereits mit bloßem Auge die magnetische Fraktion der Kultur

grob abschätzen. An dessen beiden Magnetpolen ist vor und nach der Inkubationszeit eine braune, kreisförmige Agglomeration von Bakterien (Bakterienrasen mit 2 mm Durchmesser) zu erkennen.

### 3.1.2 Langfristige Aufbewahrung über flüssigem Stickstoff

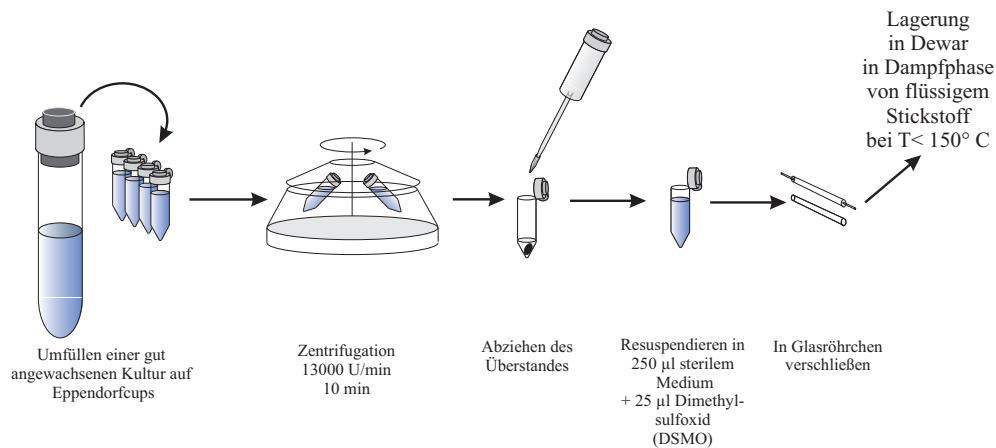
Die bisher beschriebene Technik des periodischen Überimpfens wird für mittelfristige Erhaltung des Stammes (etwa 6 Monate) genutzt und ist für die Bereitstellung von Arbeits- und Gebrauchskulturen die passende Methode. Diese Methode hat aber auch Nachteile:

- Es können durch das häufige Überimpfen Kontaminationen in die Kultur gelangen.
- Das periodische Überimpfen erfordert einen verhältnismässig großen Arbeitsaufwand.
- Der Platzbedarf zur Lagerung von Stammkulturen ist relativ groß.
- Es besteht die Gefahr der Selektion und genetischen Veränderung der Kultur.

Um zu gewährleisten, daß auch über längere Zeiträume ein bestimmter Bakterienstamm zur Verfügung steht, gibt es die Möglichkeit Kulturproben über flüssigem Stickstoff zu lagern. Dabei werden Proben durch Tieffrieren bei Temperaturen unterhalb von 130°C ohne eine Veränderung ihrer Eigenschaften dauerhaft konserviert. Bei diesen Temperaturen erliegen alle Stoffwechselvorgänge und enzymkatalysierten Reaktionen, und eine Rekristallisation des Wasser-Eises unterbleibt. Gewisse Verluste an Zellmasse können nur beim Einfrieren oder Auftauen aber nicht bei der Lagerung auftreten. Diese Methode gewährleistet nicht nur eine lange Aufbewahrungszeit von über 30 Jahren und länger, sondern bietet auch hohe genetische Stabilität und damit eine gute Konstanz der Merkmale.

Eine sehr gut angewachsene Probe von *Magnetospirillum magnetotacticum* wurde dazu durch mehrfache Zentrifugation (13.000 u/min, 10 min) aufkonzentriert. Das bei der Zentrifugation erhaltene Pellet (Zellansammlung) am Boden wird, nach Abziehen des Überstandes in 250 µl frischem, sterilem Medium resuspendiert. Durch Zugabe von 25 µl Dimethylsulfoxid (DSMO) wird verhindert, daß die Zellen beim Abkühlen zerstört werden. DSMO stabilisiert dabei die Hydrathüllen der Proteine und beugt damit einer Denaturierung durch Wasserverlust und hoher Konzentration verbleibender Elektrolyte in der Zelle vor. Bei allen Arbeitsschritten muss auf Sterilität geachtet werden.





**Abbildung 3.4:** Übersicht des Verfahrens Aufbewahren über flüssigem Stickstoff. Die Kultur wird durch Zentrifugation angereichert und in Glasröhrchen versiegelt. Diese können über flüssigem Stickstoff in Dewargefäßen für längere Zeit gelagert werden.

Aufbewahrt werden die Zellsuspensionen in dünnen Glasröhrchen (Kryoröhrchen), die an den beiden offenen Enden mit einem Lötkolben verschlossen werden. Anschließend werden die Röhrchen in einen mit flüssigen Stickstoff gekühlten Dewarbehälter in der Dampfphase des flüssigen Stickstoffs (bei Temperaturen von  $\leq -150^{\circ}\text{C}$ ) eingelagert.

Zur Kontrolle der erfolgreichen Konservierung wird nach ein paar Tagen mit einer tiefgefrorenen Probe eine Reaktivierung unternommen. Dazu wird die Probe aus dem Röhrchen an einem Ende mit einer Spritze steril entnommen und auf ein frisches Medium überimpft und inkubiert. Die Regeneration zeigte bereits nach zwei Tagen ein leichtes Anwachsen. Die daraus überimpfte Kultur wächst normalerweise sehr gut mit sehr hoher Zelldichte an. Mit dieser Methode konnten während der gesamten Zeit der Arbeit durch Reaktivieren tiefgefrorener Proben neue Arbeits- und Gebrauchskulturen herangezogen werden, ohne laufend Überimpfen zu müssen.

### 3.2 Manipulationen von ganzen Zellen: Waschen von Bakterien

Die Beschäftigung mit mikrobiologischen Methoden bildete in dieser Arbeit eine wichtige Grundlage für das Verständnis des Umgangs mit mikrobiologischen Proben. Den Methoden kommt im Rahmen des Probenpräparationsprozesses, ein nicht zu unterschätzender Anteil zu. Dadurch konnten Wirkmechanismen

zwischen Halbleitern und Bakterien, insbesondere was die notwendigen Oberflächenbeschaffenheiten und die Vorbereitung der Halbleiter angeht (Biokompatibilität siehe Kapitel 4), besser verstanden werden. So konnte gezielter und mit adäquaten Mitteln den auftretenden Problemen begegnet werden. Die Machbarkeit und Praktikabilität bestimmter Verfahrensschritte zur Manipulation von Bakterien auf Halbleiterstrukturen konnte besser beurteilt werden.

Das Medium, Grundlage der Kultur der Bakterien, zeigt unter dem Lichtmikroskop (im Phasenkontrast siehe dazu [88]) bereits Medienbestandteile in der Größe von Mikrometern und größer. Dies konnte sich bei den folgenden Anwendungen auf den empfindlichen Halbleiterproben im geringsten Fall als störend, meist sogar als essentielle Gefahr für die Funktionalität der Hallsensorstrukturen herausstellen. Deshalb wurde angestrebt diese Verunreinigungen aus einer Kultur bereits vorher weitestgehend zu entfernen. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen. Für abgeschiedene und fixierte Bakterien hat sich das Waschen in Reinstwasser als praktikabel erwiesen. Bei dieser Methode, entfernt man die ebenfalls mit abgeschiedenen Verunreinigungen durch mehrmaliges Schwenken der Probe in Reinstwasser, unterstützt durch ein kurzes Einwirken von Ultraschall. Dies kann durch Waschschriffe, eventuell in anderen Lösungsmitteln ergänzt werden. Auf dieses Verfahren wird im Kapitel über die Probenherstellung (siehe Kapitel 4) intensiver eingegangen.

Dennoch war es notwendig, auch Bakterien vor dem Abscheideprozess auf dem Halbleiter, bereits in der Kultur zu waschen. Diese Methode dient in erster Linie zum Ersetzen eines verbrauchten und alten Mediums. Als zweiter wichtiger Grund kann man das Waschen in Kultur zum Anreichern, d.h. zur Erhöhung der Zelldichte verwenden. Die Methode wurde wie folgt durchgeführt: zunächst wurde die Kultur aus den Rollrandgläsern in gleichen Mengen auf einzelne Zentrifugegefäße verteilt. Zu diesem Zweck wurden sterile Eppendorfcups<sup>6</sup> verwendet. Beim Waschen werden die Bakterien in ihrem Medium bei mittleren Drehzahlen ( $13.000 \frac{U}{min}$ ) 10 min lang zentrifugiert, so daß die Organismen möglichst vollständig und unversehrt am Boden der Eppendorfcups ein Zellpellet bilden. Unter Zuhilfenahme einer  $\mu l$ -Pipette wird der Überstand vorsichtig und so schnell wie möglich abgezogen, um ein Resuspendieren und einen damit verbundenen Zellverlust zu vermeiden. Anschließend wird das Bakterien-Pellet in einer definierten Menge (beispielsweise 200  $\mu l$ ) von einfachem PBS-Puffer<sup>7</sup> resuspen-

<sup>6</sup>Dabei handelt es sich um mit festem Deckel verschließbare Plastikgefäße, mit typischen Füllmengen von maximal 1.5 ml. Die Sterilität wurde durch Verwendung von sterilen Eppendorfcups oder durch vorheriges Autoklavieren sichergestellt.

<sup>7</sup>Phosphate Buffer Saline (Phosphatgepufferte Salzlösung)

diert<sup>8</sup>. Dies wiederholt man mehrere Male (typischerweise fünf bis zehn Mal) und kontrolliert zwischendurch den Zustand der Kultur und den Fortschritt mit dem Mikroskop. Durch die Resuspension in geringeren Mengen Puffer und Zusammenführen der einzelnen aus einem Rollrandglas erhaltenen Eppendorfcups bewirkt man zusätzlich - falls erwünscht - eine Aufkonzentration der Bakterien in der Puffer-Lösung. Auch hier ist auf die Sterilität der Eppendorfcups und der verwendeten Puffer wie auf den sterilen Umgang mit den Kulturen zu achten. Eine alternative Vorgehensweise nach Schüler [25] verwendet 10 mM HEPES für 10 g Zellen zum Waschen und 20 mM HEPES/4 mM EDTA<sup>9</sup> zum Resuspendieren.

### 3.3 Enzymatische Isolierung von Magnetosomen

Um die Magnetosomenketten im Detail und getrennt von den organischen Zellbestandteilen untersuchen zu können, mussten diese aus der Zelle entfernt werden. Dies kann entweder in der Kultur geschehen, aber auch für den Fall bereits auf Halbleiterproben abgeschiedener Bakterien angewendet werden. Dieses Verfahren wurden genutzt, um Proben mit reinen Magnetosomen für weiterfolgende physikalische Untersuchungen wie TEM oder AFM zu erhalten, bzw. um die organischen Bestandteile abgeschiedener Bakterien weitestgehend entfernen zu können. Von physikalischem Interesse in dieser Arbeit sind die Magnetosomenketten, sprich die anorganischen Bestandteile. Biologische Zellreste oder Medienbestandteile können störend wirken und sollten von der Halbleiteroberfläche weitestgehend entfernt werden. Generell musste aber darauf geachtet werden, daß trotz der Trennung der Magnetosomenketten von den Zellen, deren Struktur nicht zerstört wurde. Das bedeutet, die Ketten sollten möglichst in ihrer Länge und Form erhalten bleiben, so wie sie auch in der Zelle anzutreffen sind. Die gleichen biologischen Strukturen (Phospholipid-Doppelschichten), die der Zelle Stabilität geben, bewirken Selbiges für die Magnetosomenketten. Dies schloß Verfahren (siehe [91]) aus, die unselektiv alle organischen Bestandteile auflösen (meist unter Verwendung mehrerer Enzyme und teilweise durch mechanisches Aufbrechen der Zellen<sup>10</sup>). Dies führt folglich auch meist zu einer Zerstörung der organischen Magnetosomenmembran, die die Magnetitkristalle

---

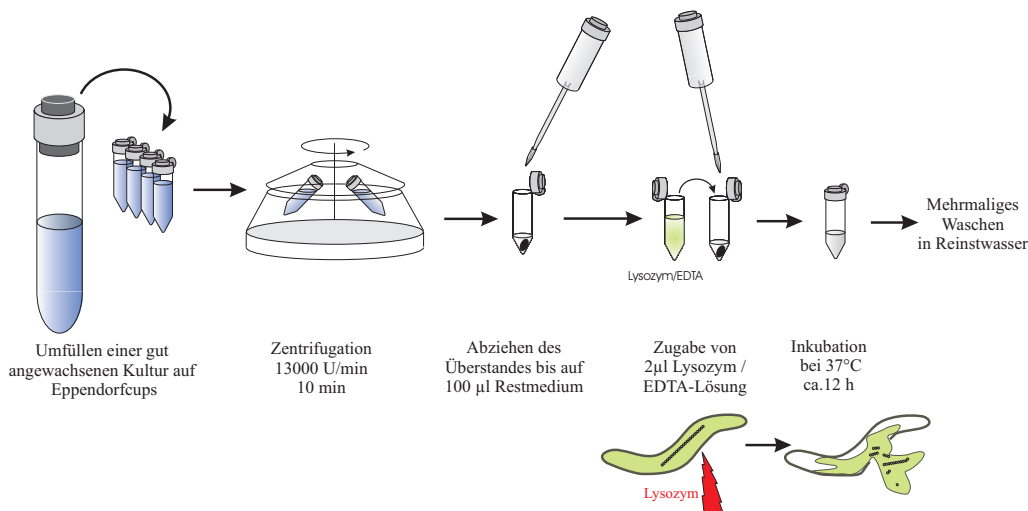
<sup>8</sup>Ein Puffer ist eine wäßrige Lösung, mit der der pH-Wert innerhalb eines Mediums in gewissen Grenzen konstant gehalten werden kann. Damit bewirkt man einen Austausch des Mediums durch den Puffer. Ersetzt man das Medium durch Reinstwasser oder Bidest H<sub>2</sub>O kann es zum osmotischen Platzen der Zellen kommen.

<sup>9</sup>Komplexbildendes Agens, Ethylendiamin-tetraacetat

<sup>10</sup>Um Suspensionen von einzelnen Magnetosomenkristallen, analog einem Ferrofluid, zu erhalten, bieten sich solche Methoden an.

umschließt und der Kette Struktur verleiht.

Zum Trennen der Magnetosomen aus den Zellen findet man in Veröffentlichun-



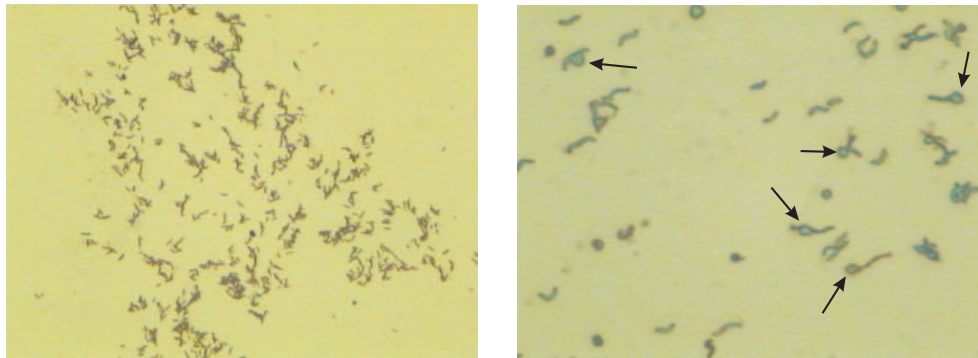
**Abbildung 3.5:** Schematische Darstellung des in dieser Arbeit verwendeten Verfahrens zur Lyse und Isolation der Magnetosomenketten aus Bakterien. Nach einer Anreicherung der Zellen mit Hilfe von Zentrifugation werden die Zellen enzymatisch aufgebrochen und im Anschluß gereinigt. Genauere Erläuterungen im Text.

gen mehrere Ansätze, die unterschiedliche Ziele verfolgen. Die entsprechenden Verfahren werden gewählt, je nachdem ob beispielsweise die Membran, die Magnetosomen bzw. die Ketten im Ganzen zu untersuchen und zu isolieren sind. In [92] wird eine Methode beschrieben, mit der die Magnetosomen von *Magnetospirillum magnetotacticum* durch Separation in einem magnetischen Feldgradienten von 2 Kilogauss von der restlichen, unmagnetischen Zellfraktion getrennt werden. Schüler [25] isolierte Magnetosomen mit Hilfe von Ultrazentrifugation (24 Stunden bei 25.000 rpm) in einem dreistufigen Zuckergradienten. Die Zellen wurden in beiden Fällen mit Hilfe eines mechanischen Zellaufschlußverfahrens (French-Press<sup>11</sup>) aufgebrochen. Beide Verfahren ließen die Magnetosomen in Ketten, waren aber darauf ausgerichtet, proteinchemische Untersuchungen an der Magnetosommembran durchzuführen. Eine vergleichsweise einfache, aber durchaus effektive Methode wurde in [93] vorgestellt. Modifiziert wurde diese Methode in der vorliegenden Arbeit übernommen, um möglichst große Mengen an Magnetosomen in Kette zu erhalten. Hierbei erfolgte das Aufbrechen der Zel-

<sup>11</sup>Hierbei werden die Zellen durch den mechanischen Einfluss von Metallkugeln aufgebrochen.

len von *Magnetospirillum magnetotacticum* auf enzymatischem Weg, mit Hilfe des Enzyms *Lysozym*.

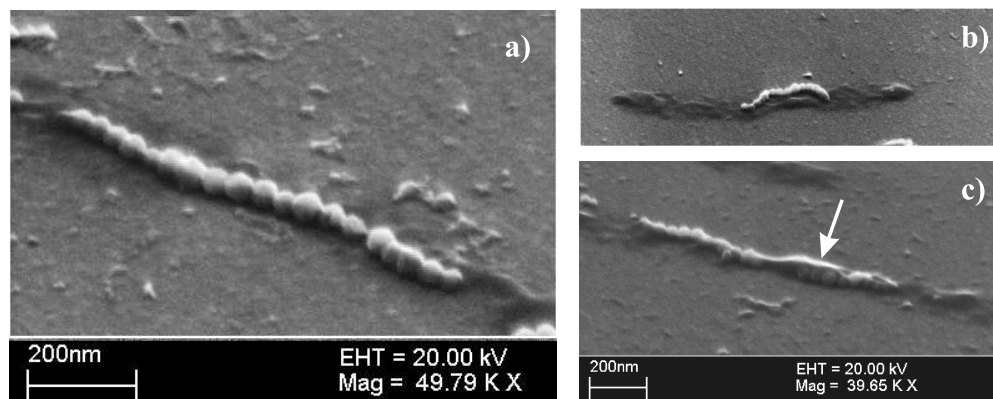
Das Enzym *Lysozym* wirkt auf die, bei Bakterien zusätzlich zur Zellmem-



**Abbildung 3.6:** Abgeschiedene Bakterien vom Stamm *Magnetospirillum magnetotacticum* links vor und rechts nach der Behandlung mit *Lysozym* (im Hellfeld). Rechts erkennt man, markiert durch Pfeile, daß ein großer Teil der Bakterien aufgeplatzt ist und Zellwasser und damit ihre Bestandteile verloren hat.

bran vorhandene Zellwand. Es wirkt nicht auf die Phospholipid-Doppelschicht der Zellmembran bzw. der Magnetosomenmembran und läßt damit die Ketten intakt. *Lysozym* spaltet die glykosidischen Bindungen des Mureins, welches den stabilisierenden Bestandteil der Bakterienzellwand bildet [87]. Die Bakterienwand von gramnegativen Bakterien wie *Magnetospirillum magnetotacticum* und *Magnetospirillum gryphiswaldense* ist mehrschichtig aufgebaut. Zum Zellinneren weisen sie zunächst eine aus Phospholipiden und eingelagerten Proteinen bestehende Cytoplasmamembran auf, ähnlich der von eukaryontischen Zellen. Zur Stabilisierung besitzen Bakterien aber neben einer weiteren äußeren, komplex zusammengesetzten Membran, eine dazwischenliegende Schicht aus dem Peptidoglykan Murein, einem Makromolekül, das weiträumig vernetzt das Stützskelett der Zellwand bildet. Unterstützt werden muß der enzymatische Spaltvorgang durch die Hinzugabe von EDTA, was die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen entfernt, welche mit der Stabilität der Lipopolysaccharidschicht in Verbindung gebracht werden (siehe dazu [87]). Die Effektivität hängt dabei stark von den verwendeten Konzentrationen des Enzyms ab. Einen schematischen Überblick des Verfahrens findet man in Abbildung 3.5. Zunächst muss eine *Lysozym*-Lösung angesetzt werden. Diese besteht aus einer  $50\text{ }\mu\text{g}$  *Lysozym* pro ml - Lösung mit einem Zusatz EDTA. Lösungsmittel ist bidestilliertes Wasser. Nach der Zugabe der *Lysozym*-Lösung zu der vorher gereinigten und durch Zentrifugation aufkonzentrierten Bakteriensuspension, wurde diese bei  $37^\circ\text{C}$  für eine ausrei-

chende Zeit (mindestens 2 h) inkubiert. Die Wirkdauer des Lysozyms ist auf wenige Stunden beschränkt. Die übliche Inkubationsdauer wurde auf ca. 12 h angesetzt. Danach wurde das Ergebnis der Lyse mit dem Lichtmikroskop kontrolliert. Lysierte bzw. in Lyse befindliche Zellen erkennt man deutlich an ihrem aufgequollenen Zelleib (siehe Abbildung 3.6). Die erhaltenen Magnetosome befanden sich auch nach dem Trennvorgang in Kettenform. Dies konnte mit elektronenmikroskopischen Untersuchungen (TEM und REM) bestätigt werden. Die enzymatische Lyse der Bakterien ist zwar eine effektive Methode zur



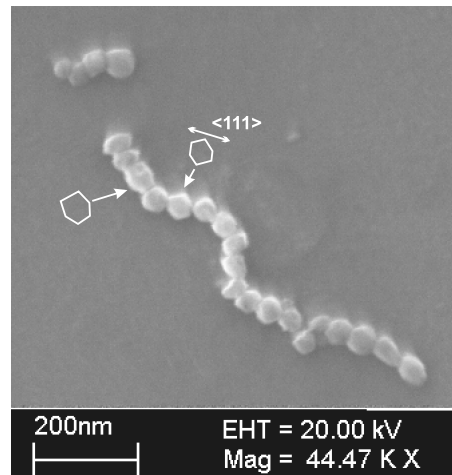
**Abbildung 3.7:** Rasterelektronische Aufnahmen von Magnetosomenketten auf GaAs-Proben. Die intakten Bakterien wurden aus ihrer Kultur auf GaAs-Substrat abgeschieden, mit Lysozym aufgebrochen und die Zellreste durch mehrere Waschschrirte entfernt. Im Bild a) erkennt man eine komplette, lineare Kette von 19 Magnetosomen, die praktisch frei von organischen Verunreinigungen ist. In Bild b) sind die organischen Überreste der Zellen als Schatten noch erkennbar. In Bild c) ist die Magnetosomenkette noch von Resten der Bakterienhülle umgeben.

Trennung der Magnetosomenketten von den Zellen, dennoch sind nicht, wie bei mechanische Verfahren (French-Press), alle Zellen aufgebrochen. Den Ertrag an getrennten Magnetosomenketten und den Reinheitsgrad der Proben kann man durch eine Nachbehandlung mit Ultraschall erhöhen<sup>12</sup>. Nach der Lyse werden durch Waschschrirte in Puffer und Bidest (zweifach destilliertes Wasser) die größten Verunreinigungen durch Zellreste entfernt. Die erhaltene Reinheit war ausreichend für die gewählten physikalischen Methoden. Dennoch befinden sich

<sup>12</sup>Durch die Behandlung mit Ultraschall können die Ketten mechanisch zerstört werden. Die Aufnahmen in diesem Kapitel wurden an Proben gemacht, bei denen Ultraschall angewendet wurde, um die Reinheit und damit die Qualität der Aufnahmen zu erhöhen. Im Falle von Proben für Mikro-Hallmessungen wurde nur ein kurzer US-Dip angewandt, um die Ketten nicht zu zerstören.

die isolierten Magnetosome z.T. in einer Matrix aus Verunreinigungen (Zellreste). Zur vollständigen Entfernung dieser Reste wäre die erwähnte Methode von Schüler [25] das zu wählende Verfahren.

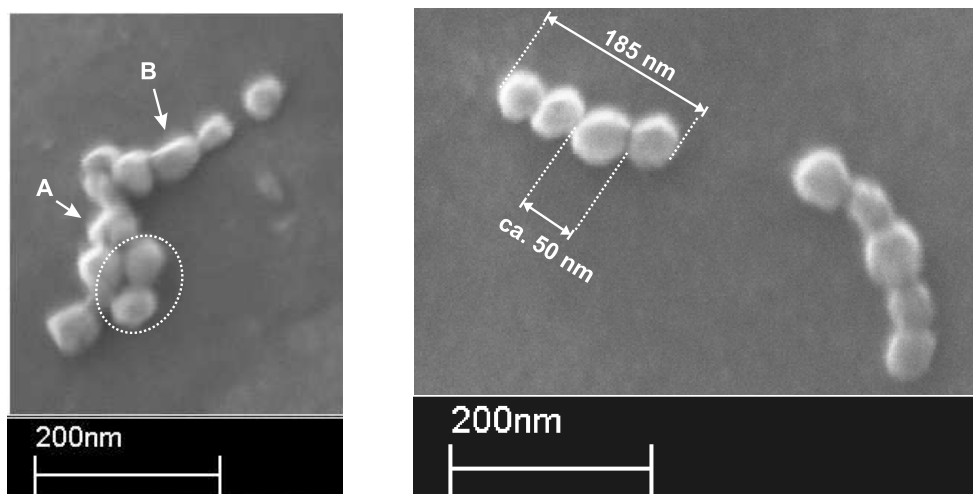
In den Abbildungen 3.7 und 3.8 sind exemplarisch, rasterelektronenmikrosko-



**Abbildung 3.8:** Rasterelektronische Aufnahmen bei ca. 44.000 facher Vergrößerung mit SE2 (Secondary Electron Detector) aufgenommen. Nach dem enzymatischen Aufbrechen der Bakterien werden durch eine Waschprozedur die organischen Reste entfernt, so daß die freie Kette erkennbar ist. An zwei Magnetosomen wurden die wahrscheinlichen Kristallmorphologien eingezeichnet. Vermutlich sind beide Magnetosome entlang der Kettenachse mit der  $\langle 111 \rangle$  Kristallrichtung orientiert.

pische Aufnahmen von auf GaAs abgeschiedenen Magnetosomenketten gezeigt. Durch die Verwendung einer Feldemissionskathode war es möglich, kontrastreiche Abbildungen der Magnetosomen selbst, bei ausreichender Vergrößerung zu erhalten. Dies verdeutlicht auch die grundlegende Bedingung, die zu untersuchenden Magnetosomen und nicht die Bakterien, durch die abbildende und präparierende Methode des REM / ESL (siehe Kapitel 4) für Untersuchungen zugänglich zu machen: mit dem älteren REM Gerät am Lehrstuhl (mit LAB6 Kathode) konnte kein ausreichender Kontrast zur Abbildung der Magnetosomen erreicht werden. Somit war keine Überprüfung der Lage der Magnetosomen, aber auch keine Untersuchung an Form und speziellen Kettenanomalien mit Hilfe von REM-Aufnahmen möglich.

In der Abbildung 3.7 sind unter Verkippung aufgenommene Magnetosomenketten zu sehen, die nach der beschriebenen Methode des Abscheidens und der Reinigung (siehe Kapitel 4) präpariert wurden. Die Aufnahmen verdeut-



**Abbildung 3.9:** Rasterelektronische Aufnahmen als weitere Beispiele von Magnetosomenketten abgeschieden auf GaAs. Das linke Bild verdeutlicht, daß die Ketten von ihrer ursprünglichen Konformität deutlich abweichen können. Offensichtlich wurde hier durch mechanische Beanspruchung, beispielsweise während des Abscheidens, die Kettenstruktur zumindest teilweise zerstört. Eine aus zwei Magnetosomen bestehende Teilkette (Kreis) hat sich an die Hauptkette angelagert. Das mit A markierte Magnetosom ist ein Kristallzwilling, während B ein erhöhtes Aspektverhältnis aufweist. Das rechte Bild zeigt eine unterbrochene Kette. Der verbindende Kettenteil ist vermutlich durch die Waschprozedur verloren gegangen. Der linke Kettenabschnitt ist ca. 185 nm lang.

lichen die Verhältnisse, wie sie auch - unter optimalen Bedingungen - auf einer Mikrohall-Sensorstruktur wünschenswert wären. Leider sind aus diversen Gründen, die Reinheitsgrade nach den verschiedenen Reinigungsprozessen bei Mikrohall-Proben nicht immer in dieser Qualität zu erreichen. Auf den Abbildungen sind eine Vielzahl an Details ersichtlich. In Abbildung 3.7 a) ist eine praktisch geradlinige Kette von 19 Magnetosomen zu sehen, die noch intakt, d.h. nicht durch den Abscheideprozess in einzelne Fragmente zerbrochen ist. In 3.7 b) und c) sind teilweise deutliche Anomalien der Kette zu erkennen. Diese können bereits im Laufe des Wachstumsprozess entstanden, aber auch Folge des Abscheideprozesses (siehe dazu Kapitel 5 und 7) sein.

In Abbildung 3.8 sind an zwei Magnetosomen die vermuteten Kristallmorphologien identifiziert. In rasterelektronischen Aufnahmen sind, je nach verwendetem Detektor und Kontrastart, die Kristallmorphologien schwerer auszumachen als bei TEM-Aufnahmen. Dennoch scheinen an den beschriebenen Stellen, die

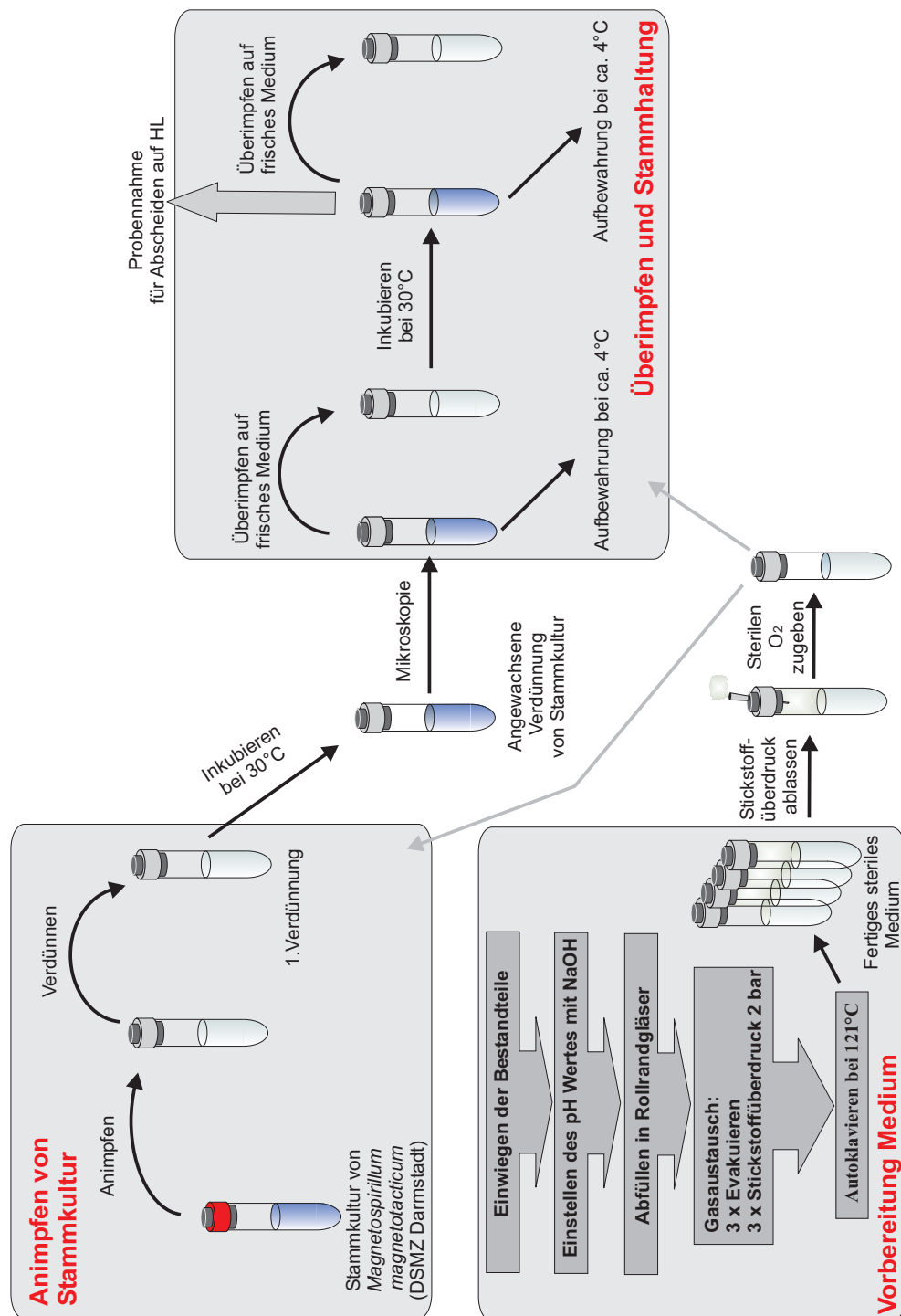


Magnetosomen in ihrer ursprünglichen, in vivo Konfiguration (Magnetosomenachse  $\langle 111 \rangle$  entlang der Kettenachse) orientiert zu sein. In Abbildung 3.8 ist die typische Form einer abgeschiedenen Kette zu erkennen. Durch den Abscheidungsprozess verliert die Kette ihre geradlinige Form. Teilweise werden einzelne Fragmente der Kette herausgebrochen und aus der Gesamtkette entfernt. Wie sich herausstellte, treten diese Anomalien auch bei den, für Mikrohallmessungen untersuchten Ketten auf. Meist kann also die Integrität der Kette gestört sein. Je nach vorhandenen organischen Resten, sind die Magnetosome dann in einer mehr oder minder festen Matrix gebunden.

Auch die zu wählenden Parameter für die REM-Aufnahmen mussten durch Versuchsserien ermittelt und optimiert werden. Die Kontrastarten und Mechanismen von biologischen Proben in Rasterelektronenmikroskopen sind unterschiedlicher Natur. Normalerweise liefert biologische Materie, da sie nicht leitend ist, keinen Kontrast. Die Magnetitkristalle lieferten auf Grund ihrer Dichte und ihrer elektrischen Eigenschaften dagegen einen deutlichen Kontrast. Es wurden zwei Detektortypen des neuen Rasterelektronenmikroskops angewendet: der SE2 (Secondary electron detector) und der sogenannte Inlense Detector. Je nach verwendetem Detektor wurde entweder mit hohen (um die 20 kV) oder niedrigen Beschleunigungsspannungen gearbeitet. Die empirisch ermittelten Parameter und Einstellungen, lieferten eine kontrastreiche Abbildung der Magnetosomenketten, wobei auch organische Reste erkennbar waren. Keine Probe wurde goldbeschichtet. Deswegen ist bei der Interpretation der REM-Aufnahmen, hinsichtlich organischer Überreste und Strukturen, eher Vorsicht angebracht. Ein grober Vergleich von licht- mit elektronenmikroskopischen Abbildungen konnte aber einen guten Eindruck des Verunreinigungsgrades der Proben geben.

Diese Aufnahmen dienten insbesondere zur morphologischen Untersuchung der Struktur, Anzahl und Form der Magnetosomen. Außerdem vermittelten sie einen Eindruck der Größenverhältnisse der biogenen Magnete, um später bei zu messenden Proben Rückschlüsse ziehen zu können.

Zusammenfassend kann bemerkt werden, daß mit Hilfe der hier beschriebenen mikrobiologischen Methoden, umfangreiche Möglichkeiten zur Untersuchung von Magnetosomen geschaffen wurden. Eine Kenntnis dieser Methoden erleichterte auch den Umgang beim Zusammenwirken mit Halbleitern beim Probenpräparationsprozess auf mikrostrukturierten Hallbars. Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie waren die Magnetosomen in Form und Morphologie vorab untersuchbar. Damit konnten auch die Mikro-Hallmessungen besser verstanden und interpretiert werden.



**Abbildung 3.10:** Gesamtübersicht zur Kultivierung und Stammhaltung von *Magnetospirillum magnetotacticum*. Weitere Erläuterungen im Text.

## Kapitel 4

# Probenpräparation

Eines der vorangigsten Ziele dieser Arbeit war das Bestimmen des Hysterese- und Umschaltverhaltens von einzelnen Magnetosomenketten mit Hilfe der Mikro-Hallmagnetometrie. Mit diesem Ziel waren mehrere nicht triviale und zum Teil sehr unkonventionelle Probleme zu lösen und Schwierigkeiten zu überwinden, die im Rahmen der üblichen Halbleiterprozessierung nicht auftraten. Das Verfahren der Mikrohallmagnetometrie ist am Lehrstuhl weiterentwickelt (siehe [65]) und für verschiedene Anwendungen zur Vermessung von Magneten im Mikro- und Submikrometerbereich verwendet worden (siehe [46], [94]). Der biologische Bezug dieser Arbeit schaffte, im Kontrast dazu, neuartige Herausforderungen, deren Lösungen in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden sollen. Die grundlegendsten Probleme für den Probenpräparationsprozess in dieser Arbeit waren:

1. Die exakte **Positionierung von Bakterien und Magnetosomen** auf der mikrostrukturierten Hallbar war das Hauptproblem dieser Arbeit. Um einzelne Magnete verschiedenster Form und Materialzusammensetzung auf die mikrostrukturierten Hallsensoren zu platzieren wurden meist elektrolytische Abscheidevorgänge oder generell Lift-off-Prozesse angewandt. Diese Methoden waren bei Bakterien nur eingeschränkt oder gar nicht anwendbar. Etwa ein Mikrometer lange und ca. 50 nm breite magnetische Ketten mussten exakt auf die Mitte der Sensorfläche positioniert werden. Hier musste ein neuer Ansatz gefunden werden.
2. Die **Haftung oder Adhäsion** von Bakterien auf Halbleiteroberflächen bildet eine wichtige Grundlage für die Probenpräparation. Die Oberfläche muss so beschaffen sein, daß ein sicheres und gezieltes (eventuell auch selektives) Fixieren von Bakterien auf Halbleitern an den gewünschten Stellen gewährleistet ist.

3. Die beiden Komponenten Halbleiter und biologische Proben (Bakterien, Kompartimente = Magnetosomenketten) müssen auf eine, für beide Seiten verträgliche Weise zusammengebracht werden. Dabei spielte insbesondere der Schutz der Halbleiteroberfläche gegenüber dem Einwirken von Elektrolyten (Medium) und Zellwasser (abgeschiedene Bakterien) eine entscheidende Rolle. Diese Aspekte fasst man allgemein unter dem Begriff der **Biokompatibilität** zusammen.
4. Letztendlich mussten die Hallsensoren, insbesondere die aktive Fläche so entwickelt und hergestellt werden, daß eine optimale Signaleinkopplung gewährleistet war. Die Größe der aktiven Fläche ebenso wie die Form und Lage der Einschränkungen musste auf die hier vorliegenden Verhältnisse optimiert und angepasst werden.

Auf diese einzelne Aspekte der Probenpräparation soll im Folgenden eingegangen werden. Zuerst sollen aber elementare Experimente zum kontrollierten Abscheiden dargestellt werden, die Grundlage zum Verständnis der oben erwähnten Punkte lieferten. Anschließend wird auf die Fragenstellungen der Adhäsion und Biokompatibilität genauer eingegangen, die grundlegend für das Funktionieren der Folgeschritte sind.

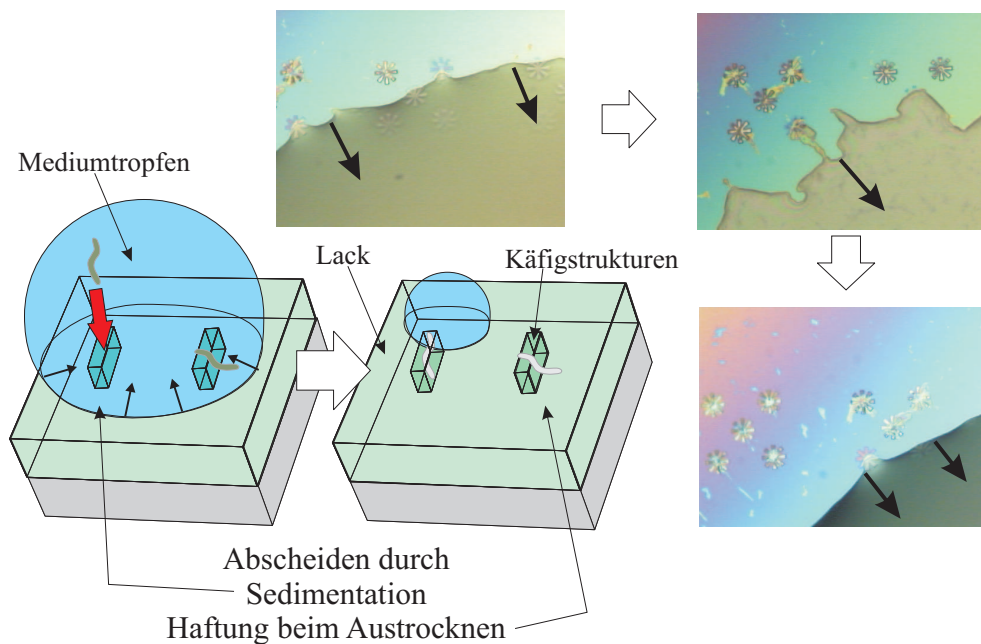
## 4.1 Erste Abscheideversuche in Käfigstrukturen

Die ersten Versuche zum Abscheiden auf Halbleitern gingen, aufgrund von unzureichender Erfahrung mit den Themen Biokompatibilität und Adhäsion von Bakterien auf Halbleitersubstraten, noch von vereinfachten Annahmen aus. Obwohl letztendlich diese **Methode des kontrollierten Abscheidens** von einer anderen, schließlich zum Erfolg führende Probenpräparation, abgelöst wurde, bildeten die ersten Versuche eine Grundlage und einen Gewinn an Erfahrungen, die sich als sehr wichtig und zum Teil als unverzichtbar für die schließlich verwendete Methode herausstellten. Aus diesem Grund soll in diesem Teilkapitel kurz auf diese erste Methode eingegangen werden. Nebenbei sind auch mit dieser Methode Anwendungen in anderem Zusammenhang denkbar, die ein gezieltes und geordnetes Abscheiden von Bakterien und Mikroorganismen, beispielsweise zur Untersuchung an einzelnen Bakterien notwendig machen. Bei diesen ersten Versuchen, Bakterien auf die Substrate gezielt abzuscheiden, wurde noch von folgenden Annahmen ausgegangen:

- Durch einfache Lackstrukturen, in der typischen Größen der Bakterien direkt auf der aktiven Fläche eines bereits eingeschränkten Hallkreuzes,

wird eine ausreichende Positioniergenauigkeit der Magnetosomenketten auf der Mitte der aktiven Fläche des Hallkreuzes erreicht.

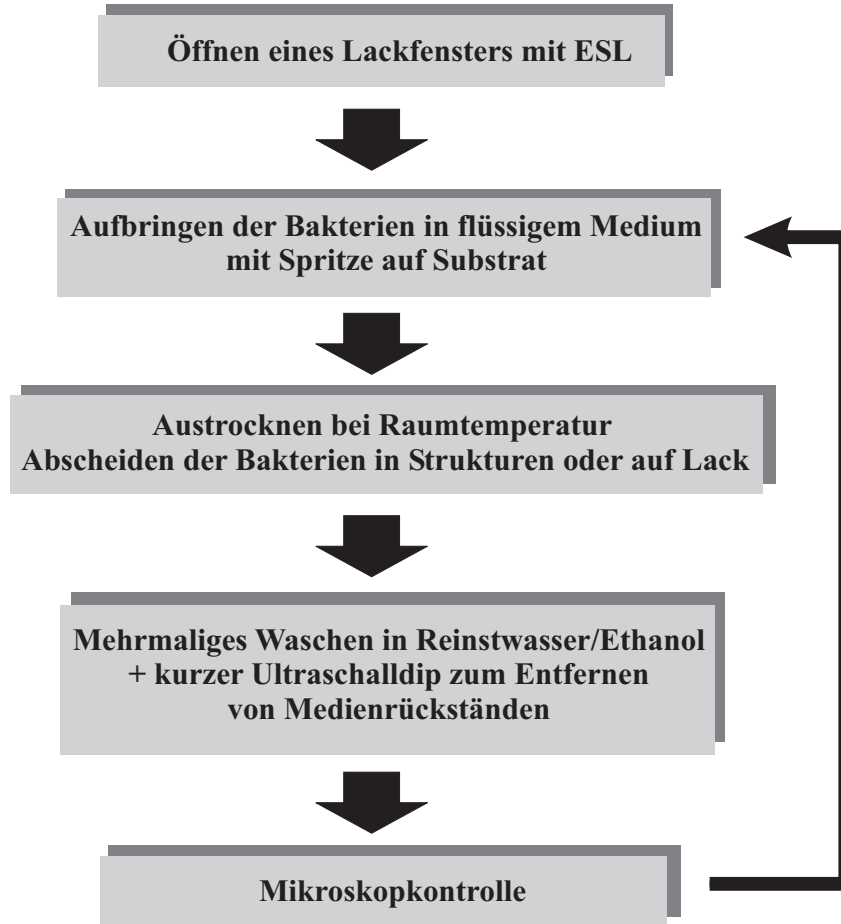
- Die Haftfähigkeit von Bakterien ist auf den verwendeten Substraten (GaAs terminierte Oberflächen) ausreichend für die Experimente.
- Ein weiterer Schutz des Substrates ist nicht unbedingt notwendig.



**Abbildung 4.1:** Darstellung der Mechanismen, die beim Abscheiden eine Rolle spielen. Ein Medientropfen wird auf den strukturierten Lack aufgebracht. Während des Austrocknens können Bakterien durch Sedimentation in die Strukturen fallen. Es konnte aber auch beobachtet werden, daß die Bakterien beim Austrocknen des Tropfens am Tropfenrand, an den Strukturen hängen bleiben, und in diese fallen. Die Bildfolge, aufgenommen lichtmikroskopisch im Hellfeld, zeigt wie ein Medientropfen auf der Probe langsam austrocknet. Dabei zieht er über die Probenstrukturen im PMMA-Lack hinweg (hier sternförmige Teststrukturen). Verunreinigungen und Bakterien bleiben an und in den Lackstrukturen zurück. Die schwarzen Pfeile geben die Fließrichtung des Tropfens wieder.

Der Prozess zum kontrollierten Abscheiden von Bakterien teilt sich in zwei Schritte: Zunächst wird die Oberfläche durch eine spezielle Modifizierung vorbereitet, dann erfolgt die Abscheidung der Bakterien auf das vorbehandelte Substrat. Hinsichtlich der Verträglichkeit der jeweiligen Schritte mit dem Substrat müssen einige Bedingungen beachtet werden. Das verwendete Grundsub-

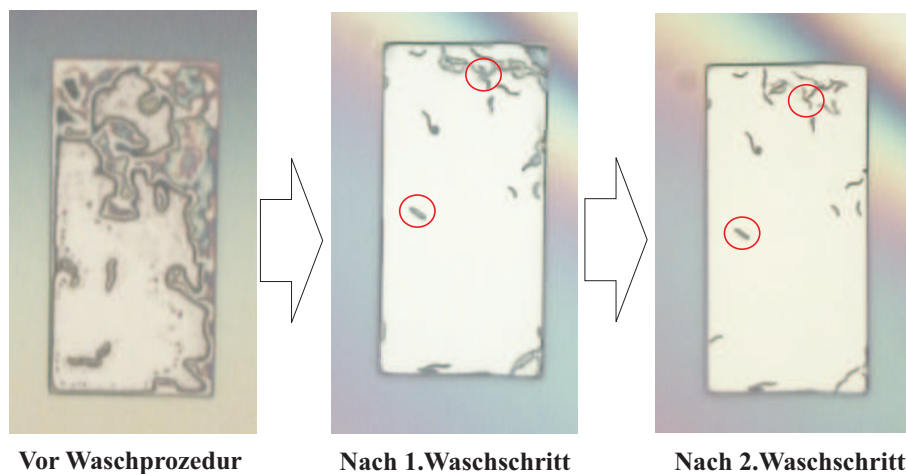
## Prozess des Kontrollierten Abscheidens von Bakterien auf HL-Oberflächen



**Abbildung 4.2:** Übersicht über die Vorgehensweise beim kontrollierten Abscheiden von Bakterien auf Halbleiteroberflächen. Durch die ESL-Strukturierung des PMMA-Lacks wird eine Maske für das darauffolgende Abscheiden der Bakterien aus dem Medium geöffnet. Nach Trocknung und dem Entfernen von Verunreinigungen, wird das Ergebnis im Mikroskop kontrolliert und gegebenenfalls die Prozedur wiederholt.

strat ist GaAs. Alle weiteren Schritte bauen auf diesem Substrat auf. Die jeweiligen Prozessschritte dürfen vorprozessierte Strukturen nicht beeinträchtigen oder zerstören. Die Lösungsmittel, für Waschprozeduren und für den Abscheidprozess, müssen mit den verwendeten Lackarten (Photolacke, ESL-Lacke) verträglich sein. Nicht zuletzt muss der Prozess eine sichere Fixierung der Bakterien auf dem Untergrund gewährleisten. Zur Strukturierung im notwendigen

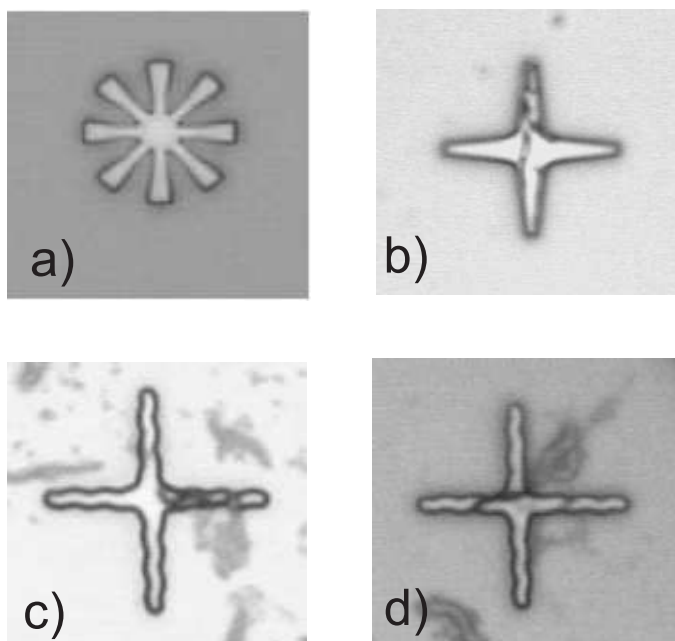
Größenbereich zwischen  $2\text{ }\mu\text{m}$  und  $10\text{ }\mu\text{m}$ , was typischen Größen der Bakterien entspricht, wurde das Verfahren der Elektronenstrahlolithographie verwendet. Es bietet die Möglichkeit mit Hilfe eines gezielt positionierbaren Elektronenstrahls eine auf die Probe aufgebraute elektronenempfindliche PMMA-Lackschicht<sup>1</sup> zu belichten und so die gewünschte Struktur in den Lack zu schreiben. Die Elektronenstrahlolithografie bildet die wichtigste experimentelle Grundlage für die gesamte Arbeit. Neben den rein strukturellen Untersuchungen von Magnetosomenketten (siehe Kapitel 3), ist sie die entscheidende Präparationstechnik bei der Herstellung der Hallsensoren und beim Abscheide- und Ausmessprozess der Bakterien auf diesen. Hauptidee der hier vorgestellten Methode ist, die



**Abbildung 4.3:** Eine Abfolge von lichtmikroskopischen Bildern (Hellfeld), die die Fortschritte durch die Waschprozedur verdeutlichen sollen. Das linke Bild zeigt den Zustand einer typischen Struktur, nachdem das Medium eingetrocknet ist. Die Strukturen mit abgeschiedenen Bakterien sind kaum erkennbar. Nach dem ersten Waschschrift (mittleres Bild) ist die Struktur von den größten Verunreinigungen befreit und die Bakterien sind jetzt deutlich sichtbar. Ein zweiter Waschschrift entfernt weitere Verunreinigungen, lässt aber die Bakterien bezüglich ihrer Position unverändert (Kreise).

PMMA-Schicht als Maske für das Abscheiden zu verwenden. Diese Grundidee wurde auch bei der zweiten Abscheidemethode übernommen. Vielfache Verwendung fand 200k (7%) PMMA als einschichtiger Lack, da er mit Schichtdicken um rund  $425\text{ nm}$  ausreichend tiefe Strukturen für das Abscheiden der Bakterien lieferte. Auch das zweischichtige Lacksystem aus 950k (2%) unter 950k (4%) mit einer Lackdicke von ca.  $440\text{ nm}$  lieferte ähnliche Ergebnisse. Bei der Lackdicke

<sup>1</sup>PMMA = Polymethylmetaacrylat gelöst in Chlorbenzol



**Abbildung 4.4:** Um die Abscheiderate, also die Anzahl an positionierten Bakterien zu erhöhen, wurde mit verschiedenen Geometrien der Lackmasken experimentiert. Die Bilder stellen eine Auswahl dar. Mit der wellenartige kreuzförmigen Struktur in c) und d) sollten die Strukturkantenflächen maximiert werden. Beobachtungen an abgeschiedenen Bakterien deuteten an, dass Bakterien sich am Lackrand immobilisierten. Keine der Strukturen konnte signifikant die Abscheiderate im Vergleich zu einfachen Rechteckstrukturen erhöhen. Meist steigerte sich durch die größeren Strukturen, die Ungenauigkeit in der Positionierung.

handelt es sich nicht um einen kritischen Parameter, solange die Lackdicken nicht deutlich unterschritten werden. Die Notwendigkeit einer Mindestdicke ergibt sich daraus, Bakterien annähernd ihres mittleren Zelldurchmessers (ca.  $0,5 \mu\text{m}$ ) in Strukturen mechanisch zu fixieren.

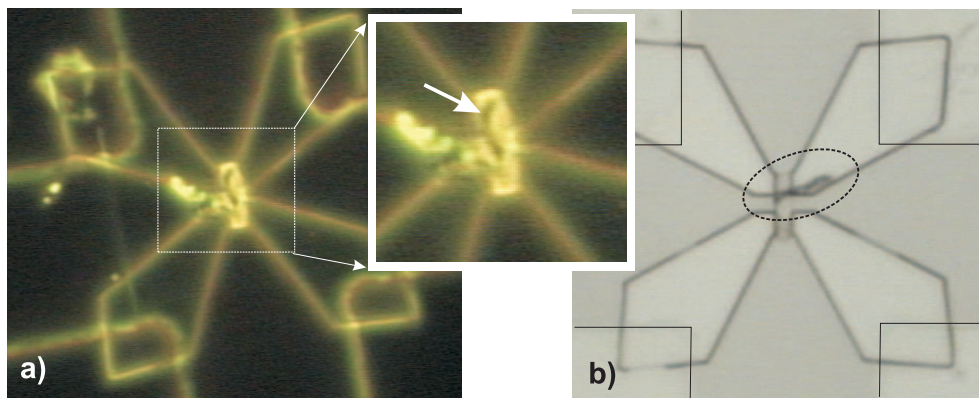
Hauptziel bei diesem Ansatz war es, die Bakterien auf einer bereits komplett fertig prozessierten Hallbarstruktur abzuscheiden. D.h. die mit Fotolacktechnik vordefinierte Mesostruktur ist bereits mit Hilfe von Elektronenstrahlolithographie und dem anschließenden RIE - Ätzprozess auf die relevante Größe der aktiven Fläche (je nach Probe um  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ ) eingeschränkt.

Ebenso wie die Probenpräparation der Hallbarstrukturen, finden alle Schritte des Abscheideprozesses unter Reinraumbedingungen statt. Um elementare Experimente zu den Abscheideeigenschaften durchführen zu können, wurden



zunächst semiisolierende GaAs-Proben ohne zweidimensionalem Elektronengas als Dummyproben verwendet. Im Gegensatz zu [95], wo durch sogenanntes Silanisieren<sup>2</sup> die Oberfläche der Hallsensorstrukturen geschützt werden sollte, kann der Schutz durch Aufbringen von selbstorganisierten Monolagen auch direkt auf die GaAs-Oberfläche erreicht werden (siehe [96]). Dieser Abschnitt konzentriert sich insbesondere auf das Abscheiden der Bakterien. Auf weitere Vorbehandlungsschritte hinsichtlich der Biokompatibilität und der Adhäsionseigenschaften der Oberfläche wird im nächsten Abschnitt eingegangen.

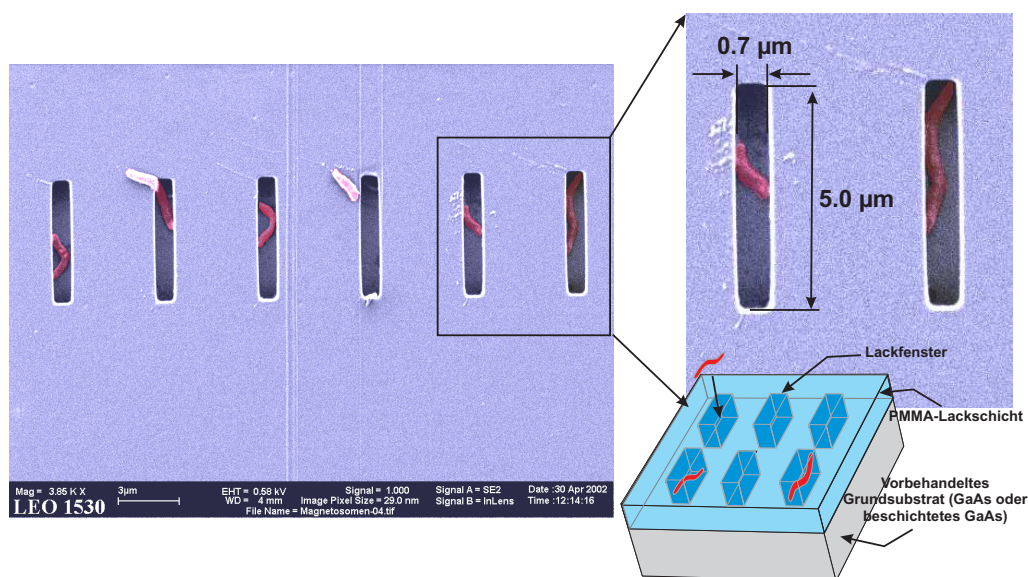
Eine schematische Übersicht der Verfahrensschritte ist in den Abbildungen



**Abbildung 4.5:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von Bakterien abgeschieden auf eingeschränkten Hallstrukturen. Bild a) im Dunkelfeld: Hier wurde der Lack noch nicht von der Probe entfernt; das Lackfenster in der Mitte des Hallkreuzes, erscheint deutlich heller (siehe Vergrößerung kleines Bild mitte). Darin ist ein abgeschiedenes Bakterium (Pfeil) erkennbar. Die rautenförmigen Gebilde sind die geätzten ESL-Einschränkungen der Hallbar. Bild b) im Hellfeld, ohne Lack zeigt ein leicht fehlpositioniertes Bakterium auf einem anderen Kreuz.

4.1 und 4.2 zusammengefasst. Der elektronenstrahlolithografische Lack (EBeam-Lack) wird durch die üblichen Verfahren strukturiert. Nachdem die dabei nötigen Schritte zum Belichten (Elektronenstrahlithografie, kurz ESL) der Strukturen (Lackfenster) und Entwickeln in Propanol oder ETX auf der Probe erfolgt sind, werden die Bakterienproben aus ihrer Kultur mit Hilfe einer sterilen Spritze (mit feiner Kanüle) über das Septum entnommen. Mit Hilfe der Spritze bringt man vorsichtig einen Tropfen des Mediums auf die Lackmaske

<sup>2</sup>Hierzu wird ein Silan (Si-Oxid Verbindung mit langkettigem Kohlenwasserstoffende), auf eine  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche abgeschieden, wobei es zur Bildung einer selbstorganisierenden, hydrophoben, monomolekularen Schicht kommt. Das Silan bindet dabei kovalent auf die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche.



**Abbildung 4.6:** REM Falschfarben-Aufnahme von in rechteckförmigen PMMA-Lack-Strukturen abgeschiedenen Bakterien vom Stamm *Magnetospirillum magnetotacticum*. Typische Längen dieser Lackfenster sind 3 bis 8  $\mu\text{m}$ . Die Breiten betragen ca.  $0,7\mu\text{m}$ , angepasst an die typischen Größen von Bakterien (Aufnahme LEO).

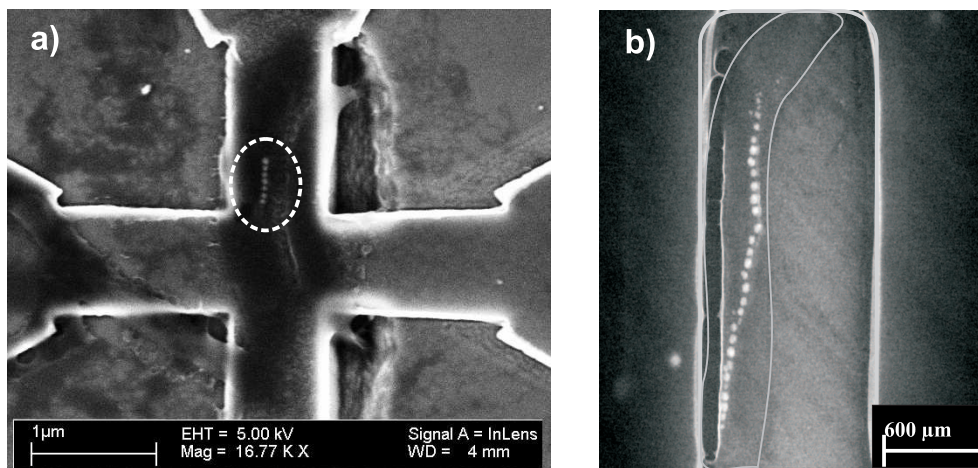
der Probe auf. Mit etwas Erfahrung und Geschick gelingt es, eine sehr kleine Flüssigkeitsmenge, fast direkt, auch über eine Mesastruktur zu positionieren. Es hat sich bewährt, das überschüssige Mediumwasser an Luft bei Raumtemperatur verdampfen zu lassen. Nach einer gewissen Zeit verflüchtigt sich das Wasser, und der Tropfen trocknet aus. Überschüssige Verunreinigungen aus dem Medium kristallisieren mit den Bakterien aus und werden durch mehrmals wiederholtes Schwenken in Reinstwasser, unterstützt durch Ultraschall-Dips, entfernt<sup>3</sup>. Das Ergebnis des beschriebenen Waschprozesses entfernt die meisten Verunreinigungen, so daß idealerweise die Bakterien frei von diesen in den elektronenstrahl-definierten Lackfenstern liegen (siehe Abbildung 4.3). Bei genügend hoher Dichte der Kultur<sup>4</sup> erreicht man, daß ausreichend viele Bakterien in den vordefinierten Strukturen platziert werden. Bei angepasster Lackfenstergröße an die mittleren Größen der Bakterien in der Kultur, die zwischen

<sup>3</sup>Es wurde auch mit anderen Lösungsmitteln, die die EBeam-Lackstrukturen aber nicht angreifen durften, experimentiert. Der hier beschriebene Waschprozess war aber der vergleichsweise Schoneste und lieferte die besten Ergebnisse. Ergänzt werden kann die Waschprozedur durch Verwendung von zersetzenden Detergenzien, wie Lysozym (zum Zellaufbruch; siehe Kapitel 3) oder durch SDS, siehe unten.

<sup>4</sup>Die Zelldichte kann auch, mit der in Kapitel 3 angegebenen Methode, angereichert werden.

3 und 7  $\mu\text{m}$  in der Länge und ca. 0.5  $\mu\text{m}$  in der Breite liegen, erreicht man die kontrollierte Positionierung von einzelnen Bakterien in den Lackfenstern. Mit diesem Verfahren war es möglich, einzelne Bakterien gezielt auf einer Probe abzuscheiden. Versieht man vorab die Probe noch mit elementaren Positioniermarken als Orientierungshilfen auf der Probe, so können einzelne Bakterien auf der Probe gezielt für spezielle Untersuchungen ausgewählt und wiedergefunden werden. Dieses Verfahren wurde u.a. bei REM und AFM-Untersuchungen (siehe Kapitel 7.2) angewandt. So konnte durch vorab durchgeführte Kontrollen mit dem REM entschieden werden, welche Bakterien auf der Probe beispielsweise eine Magnetosomenkette enthalten und wie diese beschaffen ist. Dies stellte eine deutliche Optimierung der Probenpräparation dar.

Abbildung 4.6 zeigt eine REM-Aufnahme in Falschfarben, von einzelnen, in



**Abbildung 4.7:** REM Aufnahmen von Bakterien, die mit der Methode des kontrollierten Abscheidens positioniert wurden. Bild a) zeigt eine abgeschiedene Kette auf einer fertigen Hallbarstruktur. Die kleine Kette von sieben Magnetosomen ist fehlpositioniert. Die REM Aufnahme in b) verdeutlicht die Positionierung einer Magnetosomenkette in einer Rechteckstruktur. Bei beiden Aufnahmen wird deutlich, daß die maximale Genauigkeit zum Positionieren in der Größenordnung der Struktur (Breite und Länge des Lackfensters) liegt, also bei ca.  $\pm 0.5 - 1.0 \mu\text{m}$ .

Lackstrukturen (Lackkäfigen), abgeschiedenen Bakterien vom Stamm *Magnetospirillum magnetotacticum*. Die Aufnahme wurde durch R. Pulwey und J. Biberger zur Verfügung gestellt (Aufnahme von LEO). Es ist erkennbar, daß praktisch alle Felder mit einem Bakterium besetzt sind. Die Bakterien liegen direkt in den Strukturen, oder ragen teilweise aus diesen heraus. Mit dieser

Methode ist im Prinzip auch ein Größenfilter für Bakterien denkbar.

Die Anwendung dieser Methode auf fertig strukturierte Hallbarproben (siehe Abbildung 4.5) ergab bereits erste befriedigende Ergebnisse. Einzelne Bakterien mit Ketten konnten auf der Mitte der aktiven Fläche von Hallsensoren positioniert werden. Mit dieser Methode werden ganze Bakterien positioniert. Damit ergibt sich eine Ungenauigkeit in der Positionierung der Magnetosomenketten selbst. Aus diversen Gründen stellte diese Methode des Abscheidens von ganzen Bakterien auf Hallkreuzen keine befriedigende Lösung zum Problem des Positionierens dar. Folgende Restriktionen dieser Methode führten schließlich dazu, auf eine alternative Methode zurückzugreifen (siehe Kapitel 4.3).

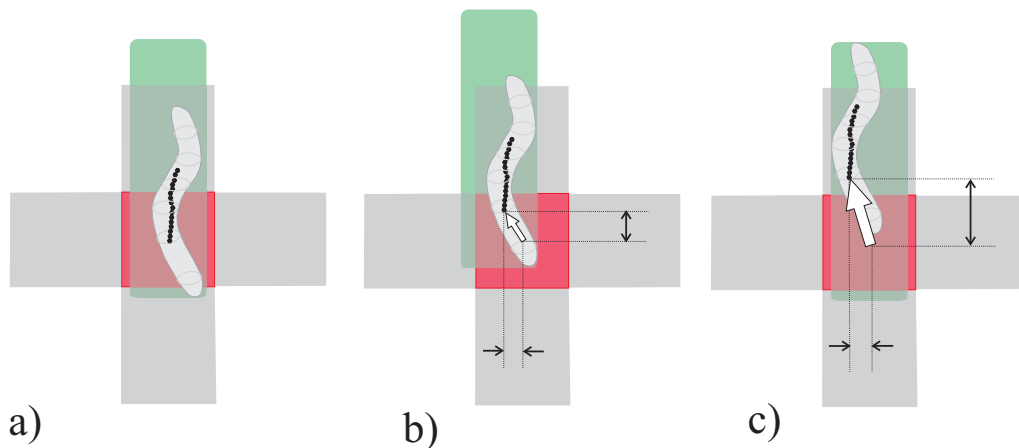
- Einige Käfigstrukturen bleiben auch nach mehreren Wiederholungen des Abscheidevorgangs leer. Die Abscheidequote liegt im Optimum bei etwa 60 %. Durch einen mehrmaligen Abscheide- und Waschvorgang erhöht sich auch die Gefahr der irreversiblen Zerstörung der Lackmaske durch nur schwer entfernbare Verunreinigungen oder Verwendung von Lösungsmitteln wie Ethanol<sup>5</sup>.
- Unter den erfolgreich in eine Struktur abgeschiedenen Bakterien, finden sich noch eine größere Zahl, die keine Magnetosomen enthalten. Jede Kultur von *Magnetospirillum magnetotacticum* weist einen gewissen Prozentsatz von bis zu 40 % einer nicht-magnetischen Fraktion auf. Dies läßt sich auch durch verschiedene Kulturansätze nicht verhindern und weiter minimieren.
- Die Positionierungengenauigkeit der Käfigstrukturen auf der eingeschränkten Hallbar im Laufe des ESL-Prozesses liegt bei optimalen Bedingungen zwischen 50 und 100 nm. Dies ist bedingt durch das Auflösungsvermögen des verwendeten REMs, der Bildaufnahme und vor allem durch die verwendeten Repositioniermarken, mit deren Hilfe (siehe weiter unten) ein Mittelpunkt für ein Schreibfeld ermittelt werden kann.
- Als weitere Positionierungengenauigkeit spielt vor allem die Größe und Form der Käfigstrukturen eine Rolle. Durch umfangreiche Testreihen mit verschiedensten Geometrien (sternförmig, Kreisstrukturen, Kreuzstrukturen siehe Abbildung 4.4) erwies sich die einfache Geometrie eines Rechtecks

---

<sup>5</sup>Ethanol, n-Hexan und andere Lösungsmittel als unterstützendes Detergenz beim Waschvorgang, konnten bei zwei- bis dreifachem Wiederholen des Abscheidens und Waschens auf der Probe, verwendet werden. Waren mehr Waschschrte nötig, führte dies meist zu einem starken Angriff der Lackstruktur und erschwerte auch den später notwendigen Lift-off, d.h. die Entfernung des Lacks mit Lösungsmitteln.

in den typischen Maßen der Bakterien als optimale Lösung. Dennoch ist, bedingt durch die Größe der Lackstrukturen, eine gewisse Variation der Lage des abgeschiedenen Bakteriums möglich (siehe Abbildung 4.8 c), was häufig auch dazu führte, daß selbst unter sonst optimalen Ergebnissen des Abscheideprozesses (d.h. das Bakterium ist abgeschieden und enthält lange Kette) die Struktur nicht zu gebrauchen war.

- Auch die Passivierung mit Thiol- oder Silanmonolayern stellte sich nicht immer als ausreichender Schutz für die Halbleiteroberfläche heraus. Die Einwirkung von Wasser auf blankes, ungeschütztes GaAs lieferte Ätzraten von ca. 10 nm pro Tag [96]. Zwar bieten auch Monolagen von langkettigen Kohlenwasserstoffen bereits einen gewissen Schutz, diese sind aber auch nicht allzu lange (ca. 12 bis 24 h unter normalen atmosphärischen Bedingungen) stabil. Eine kombinierte Schutz- und Adhäsionsbeschichtung musste deshalb entwickelt werden.



**Abbildung 4.8:** Positionierungsungenauigkeit bei Verwendung der Käfigstrukturen (grün angedeutete Fläche) zum Abscheiden auf der aktiven Fläche (rotes Quadrat) der Hallbar. Bild b) illustriert die Abweichung durch die Fehlpositionierung der Käfigstruktur selbst, während c) die Ungenauigkeit durch die Größe der Käfigstrukturen veranschaulicht. Nur unter optimalen Voraussetzungen ergibt sich eine exakte Positionierung der Kette auf die Mitte der aktiven Fläche. Auf die in c) dargestellte Problematik kann praktisch nicht Einfluss genommen werden.

Für die generell geringere und nicht hundertprozentige Abscheiderate in die Käfigstrukturen, abhängig von ihrer geometrischen Form und Größe wäre ein denkbarer Grund die Benetzbarkeit der Oberfläche. Dies illustriert die Abbil-

dung 4.9. Je nach verwendeter Flüssigkeit (hier das Medium), kann es dazu kommen, daß ein mikrostrukturiertes Substrat, welches Vertiefungen aufweist, nicht komplett benetzt werden kann. Beim Aufbringen eines Tropfens auf die Oberfläche werden in Vertiefungen Luftblasen eingeschlossen, die den Kontakt der Flüssigkeit mit der Oberfläche verhindern. Erwähnt wird dieser Effekt in [97]. Hier wird eine Methode beschrieben um Säugetierzellen auf einem Substrat geordnet wachsen zu lassen. Die Strukturen werden auf das Substrat mit Stempeltechnik und Softlithographieverfahren (PDMS<sup>6</sup>) übertragen. Dabei wird ausgenutzt, dass zwei verschiedene Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen einmal die Strukturen benetzen und im anderen Falle nicht. Es wird beschrieben, daß die eingeschlossenen Luftblasen durch Anwendung eines Vakuums (30 s, 400 mmHg) entfernt werden können. Alternativ kann mit Ultraschall ein ähnliches Ergebnis erzielt werden. Die Luftblasen können mit konfokaler Mikroskopie sichtbar gemacht werden. Es handelte sich in diesem Fall um kreisförmige Strukturen mit Durchmessern von 20 bis 50  $\mu\text{m}$  (typische Größenverhältnisse bei eukaryontischen Zellen). Damit sind diese deutlich größer als die, in dieser Arbeit verwendeten Strukturen. Bei der Probenpräparation musste dies dennoch erwogen werden. Deshalb wurde zusätzlich ein Ultraschallschritt durchgeführt. Dies bewirkte eine Verbesserung der Abscheideraten. Wichtig wurden diese Erkenntnisse bei dem später beschriebenen Verfahren, da hier auch über die Lackstrukturen bestimmte Bereiche der Probe thiolisiert werden sollten, was aus wässriger Lösung geschieht. Beschrieben wird dieses Phänomen durch die Laplace-Young-Gleichung [97].

$$\cos(\theta_A) = \frac{\gamma_{fest-gas} - \gamma_{fest-flüssig}}{\gamma_{flüssig-gas}} \quad (4.1)$$

Dabei sind die  $\gamma_{ij}$  die jeweiligen Grenzflächenspannungen zwischen den verschiedenen Phasen  $i, j$  und  $\theta_A$  der Kontaktwinkel zwischen Flüssigkeit und Festkörper. Geht man davon aus, daß  $\gamma_{fest-gas} < \gamma_{flüssig-gas}$  ist ( $\gamma_{flüssig-gas} \sim 73 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$ ) und berücksichtigt, daß die beobachteten Kontaktwinkel von Medium auf mit Lack bedeckter Oberfläche  $\theta_A > 90^\circ$ <sup>7</sup> sind muss auch  $\gamma_{fest-flüssig}$  groß sein. Dies hat zur Folge, daß alle Grenzflächen mit der Flüssigkeit minimiert werden, so daß die Benetzung von tiefer liegenden Strukturen energetisch nicht bevorzugt ist. Schematisch sind die Vorgänge und das US-Verfahren zum Entfernen der

<sup>6</sup>Poly-Dimethylsiloxan

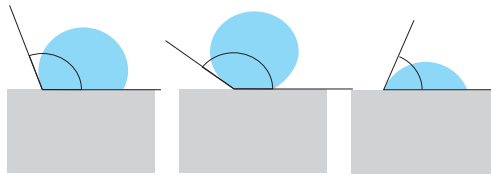
<sup>7</sup>Nach [97] sind die Kontaktwinkel  $\theta_A$  auf flachem PDMS-Lack beispielsweise für destilliertes Wasser  $(111 \pm 5)^\circ$  während er für Ethanol dagegen nur  $31 \pm 5^\circ$  beträgt. Im Falle von abgeschiedenem Medium auf PMMA-Lack wie es in dieser Arbeit vorlag, wurden generell Kontaktwinkel  $> 90^\circ$  gefunden. Dies konnte nur durch seitliche Draufsicht abgeschätzt werden, da ein Gerät zur Kontaktwinkelmessung nicht zur Verfügung stand.



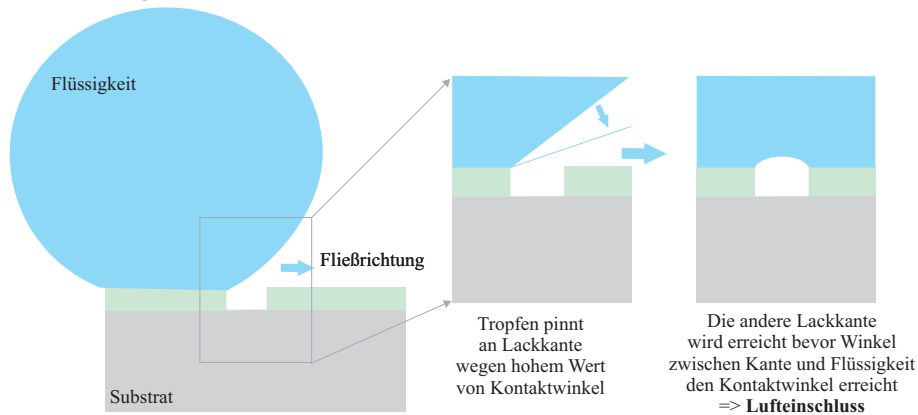
### Kontaktwinkel

$$\cos \theta_A = \frac{\gamma_{Fest-Gas} - \gamma_{Fest-Flüssig}}{\gamma_{Flüssig-Gas}} ;$$

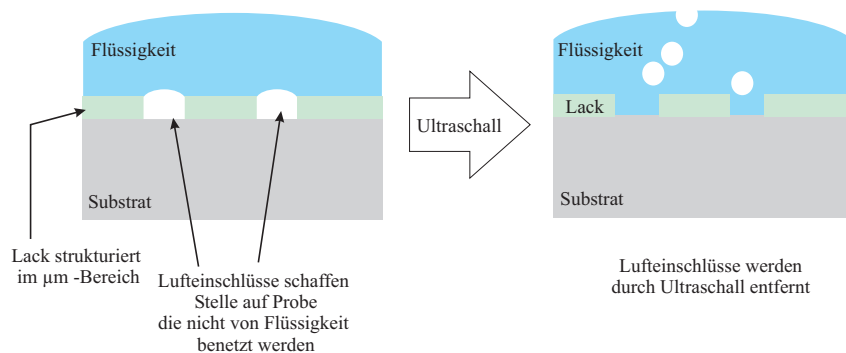
$\theta_A$  Kontaktwinkel  
 $\gamma_{ij}$  Grenzflächenspannung  
zwischen i und j Phase



### Bildung von Lufteinschlüssen



### Entfernung



**Abbildung 4.9:** Schema zur Problematik der Lufteinschlüsse bei mikrostrukturierten Oberflächen. Bei Vertiefungen, z.B. bei Lackstrukturen kann es wegen der Oberflächen- und Grenzflächenspannung zur Nichtbenetzung dieser Strukturen kommen. Dadurch werden die freien, nicht mit Lack bedeckten Bereiche des Substrates u.U. nicht von der Flüssigkeit benetzt. Abhilfe kann eine Behandlung mit Ultraschall schaffen, die die Lufteinschlüsse ausgast. Nach [97].

Lufteinschlüsse in Abbildung 4.9 zusammengefasst.

Hinsichtlich dieser und der Problematik der Positionierungsauigigkeit war die Methode des Abscheidens durch Käfigstrukturen auf vorab eingeschränkten

Hallkreuzen nicht zielführend. Gerade auch deswegen, weil die zweite Problematik, wie Abbildung 4.8 illustriert, prinzipieller Natur war. Selbst ein sehr hohen Durchsatz an Proben, hätte nur mit geringer Wahrscheinlichkeit zum Erfolg geführt. Um eine exaktere Positionierung zu ermöglichen, wurde ein komplett anderer Lösungsweg beschritten.

## 4.2 Grundlagen zum Abscheiden auf Oberflächen

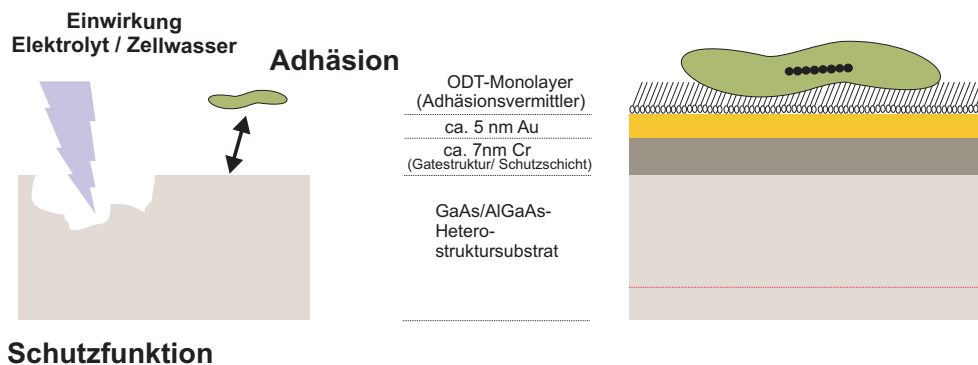
Wie zu Beginn dieses Kapitels bereits erwähnt wurde, muss die Probenpräparation der Hallsensorstrukturen an die besonderen Verhältnisse biologischer Proben angepasst werden. Insbesondere musste von den klassischen Positionier- und Herstellungsverfahren abgewichen werden, die üblicherweise bei der Mikrohallmagnetometrie zum Einsatz kommen (siehe [46], [65]). Die beiden oben eingeführten Teilaspekte zur Biokompatibilität und Adhäsion stellen zwei Problemkomplexe dar, die sich aber gegenseitig beeinflussen und deshalb auch gemeinsam betrachtet werden müssen.

### 4.2.1 Passivierung, Schutz und Funktionalisierung der Oberfläche

Beim Durchführen der ersten Abscheideversuche auf Dummyproben, noch ohne Vorbehandlung, wurde schnell klar, daß geeignete Maßnahmen zu treffen sind, um einen Angriff der Halbleiteroberfläche durch die einwirkenden Elektrolyten zu unterbinden. Gleichzeitig sollte die Adhäsion der Bakterien auf der Oberfläche verbessert und durch geeignete Vorbehandlungen beeinflussbar werden. Eine wichtige Bedingung für alle Ansätze war, daß die aufgetragenen Schutzschichten nicht zu dick ausfallen durften, um den Abstand zwischen magnetischer Probe und dem für das Magnetfeld sensitive 2DEG nicht zu groß werden zu lassen.

Nach mehreren Ansätzen, fiel die Wahl auf folgende Konfiguration: eine dünne Goldschicht ( $< 10 \text{ nm}$ ), unterstützt durch eine haftvermittelnde Cr-Schicht, sollte als inhärente Barriere auf dem Halbleiter wirken. Eine Thiolmonolage diente zur Verbesserung und gezielten Einflussnahme auf die Adhäsion. Die Adhäsion von Bakterien auf blankem Gold stellten sich als deutlich schlechter als auf GaAs heraus. Durch Waschschrte wurden praktisch alle Bakterien von der Goldoberfläche entfernt. Eine Oberflächenmodifikation mit selbstorganisierenden Monolagen aus Thiolen konnte die Adhäsionseigenschaften verbessern.



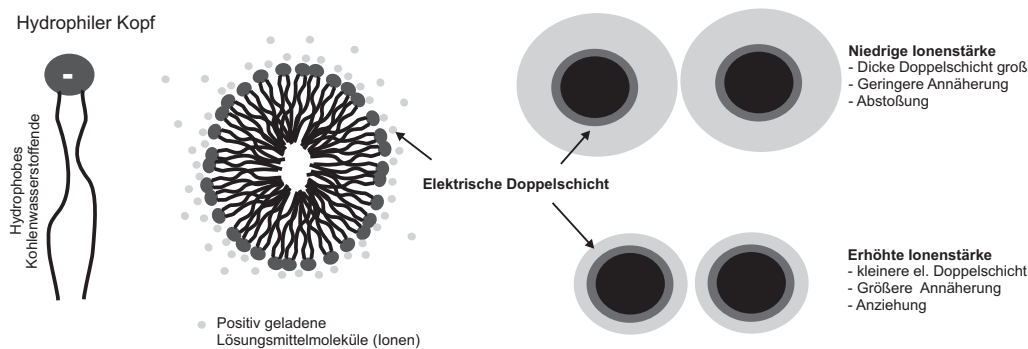


**Abbildung 4.10:** Übersicht zum Konzept der verwendeten Schutzschicht bestehend aus einer Cr/Au Schicht und einer Thiolisierung mit Oktadekanthiolen. Die beiden Eigenschaften Schutzfunktion und Adhäsion werden ineinander vereint.

Die Metallisierung Cr/Au dient auch für, auf 2DEG-Proben aufgebraute Gatestrukturen, als Materialkombination. So lag es nahe, diese Schicht in Form und Größe den Gatestrukturen anzupassen. Diese Methode hat viele Vorteile: Die Schichtung Cr/Au kann sehr dünn (um 7 bis 12 nm) gehalten werden. Trotzdem bildet sie insgesamt eine geschlossene Schicht, zum effektiven Schutz der Oberfläche vor Zellwasser und Einflüssen durch die Waschprozedur. Die Masken für das Goldgate können verwendet werden und auch die Herstellung durch thermisches Aufdampfen ist identisch. Zudem ist Gold leicht mit Thiolen modifizierbar bzw. funktionalisierbar. Unter Funktionalisierung versteht man in diesem Zusammenhang, die gezielte Beeinflussung der Oberflächen- bzw. Adhäsionseigenschaften durch das Aufbringen von monomolekularen Schichten. Hier wirken die Thiolmonolagen neben ihrer Rolle als Haftvermittler für die Bakterien, als eine zusätzliche Passivierungsschicht zum Schutz der Oberfläche. Die Vorteile lassen sich somit summieren wie folgt:

1. Die Beschichtungen sind verhältnismäßig einfach herzustellen.
2. Es wird eine geschlossene und sehr dünne Schutzschicht gebildet.
3. Durch Thiolisierung schafft man eine einfache und vielseitige Funktionalisierung der Oberfläche<sup>8</sup>.
4. Der Schutz durch diese Materialkombination ist -angepasst an die Verhältnisse- optimal und praktisch zeitlich unbegrenzt.

<sup>8</sup> Je nach verwendetem Restmolekül (siehe Abbildung 4.10) kann die Oberfläche hydrophob oder hydrophil gemacht werden. Es ist sogar möglich besondere Proteinstrukturen anzulagern, die gezielt an bestimmte Rezeptoren von Organismen binden [100].



**Abbildung 4.11:** Die aus amphiphilen (sowohl hydrophober als auch hydrophiler Anteil) Molekülen bestehenden Kolloidteilchen bilden in Lösungsmitteln eine elektrische Doppelschicht aus (Mitte). Je nach Ionenstärke der Lösung ergibt sich eine dünne oder dickere Schicht, was respektive zu einer Anziehung bzw. Abstoßung führt (rechts) [97].

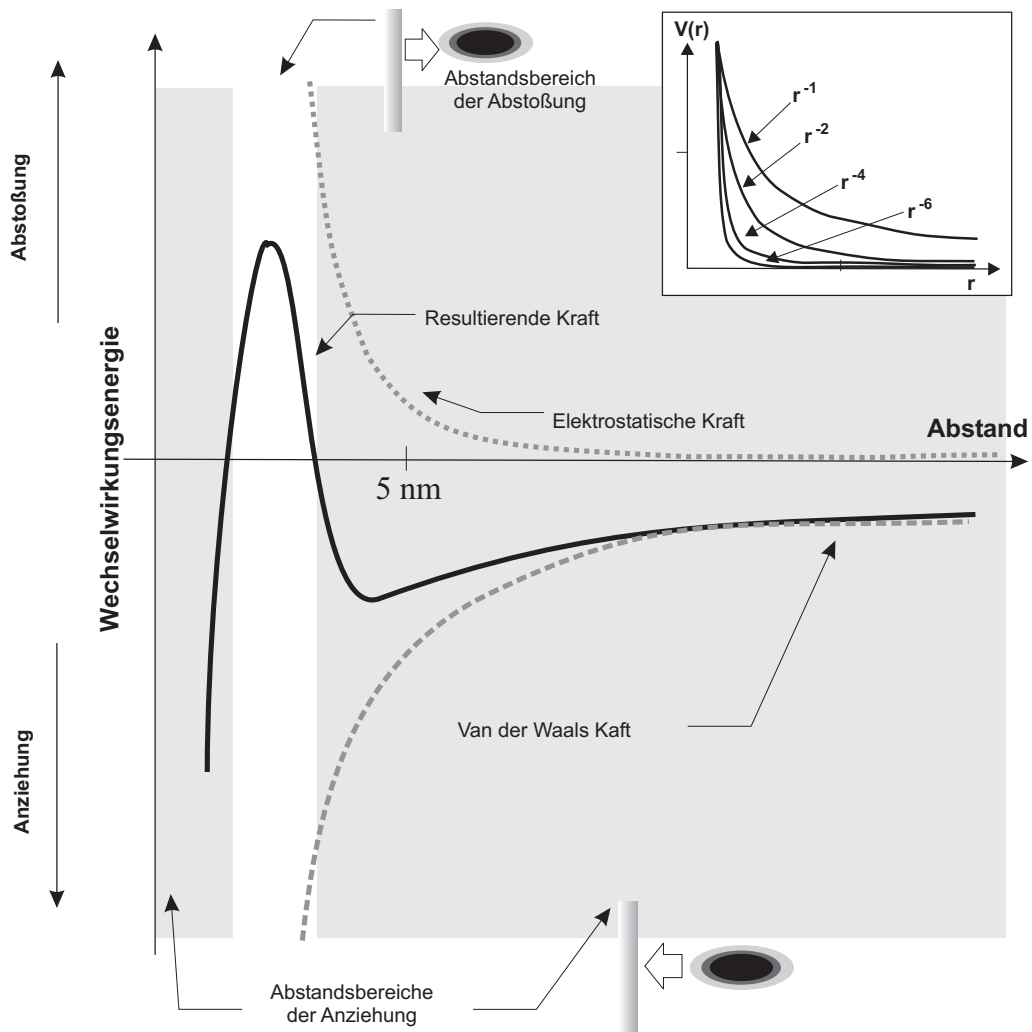
Mit dieser Methode konnten die beiden notwendigen Eigenschaften Biokompatibilität und Adhäsion gemeinsam auf einfache und effektive Weise berücksichtigt werden. Um die eigentliche Wirkung, vor allem der Thiolsschicht besser verstehen zu können, ist es angebracht, grundlegende Aspekte zur Thematik Adhäsion von Mikroorganismen zu erläutern. Zu diesem Zweck soll, neben der Beschreibung des Prozesses in diesem Kapitel, auch kurz auf die theoretischen Grundlagen zur Adhäsion eingegangen werden.

#### 4.2.2 Adhäsion von Bakterien auf Halbleiteroberflächen

Irrtümlicherweise könnte man davon ausgehen, daß das Aufbringen von Bakterien auf Halbleiter keine größeren Probleme bereitet. Bei ersten Versuchen auf blanken GaAs-Substraten, ergaben sich auch keine signifikanten Hindernisse. Wie bereits erwähnt, stellt sich dies auf einer Goldoberfläche anders dar. Während Bakterien auf blankem GaAs praktisch kaum mehr zu entfernen sind, waren auf Gold abgeschiedene Bakterien sehr leicht durch weitere Schritte (Waschen etc.) wieder von der Oberfläche entfernbare. Um diesen Wirkmechanismus zu verstehen, war es notwendig sich wenigstens grundsätzlich mit den Wechselwirkungen auseinander zu setzen, die hinsichtlich der Adhäsion von Mikroorganismen auf Oberflächen eine Rolle spielen.

Generell ist die Adhäsion<sup>9</sup> von Bakterien und Mikroorganismen auf Oberflächen, je nach Beschaffenheit (Zusammensetzung, Rauheit etc.) erleichtert bzw. erschwert. Generell neigen einige Mikroorganismen dazu, sich leicht auf

<sup>9</sup>Übersichten zu diesem Thema findet man unter anderem in [102], [103].



**Abbildung 4.12:** Überblick zur DLVO-Theorie: Schematisch aufgetragen ist die Wechselwirkungsenergie in Abhängigkeit vom Abstand der Testprobe (z.B. Bakterium) von der Oberfläche. Die resultierende Kraftkurve (durchgezogene Linie) weist in zwei Bereichen negatives Vorzeichen auf, was Anziehung bedeutet. Die Resultierende ist eine Summe aus elektrostatischen Anteilen (Punktkurve) und van-der-Waals-Kräften (gestrichelte Kurve). Man erkennt, daß es Abstandsbereiche gibt, in denen Anziehung bzw. Abstoßung überwiegen. Im Inset sind verschiedene Parameterwerte für  $V(r) = r^n$  zur Illustration von Nah- und Fernwirkungskräften dargestellt. Nach [101].

Oberflächen anzuhaften und dort Kolonien zu bilden. Durch extrazelluläre Proteinnetze schaffen sie große Zellverbünde, die man auch als sogenannten Biofilme (siehe z.B. [104]) bezeichnet. Biofilme sind gerade in den letzten zehn Jahren

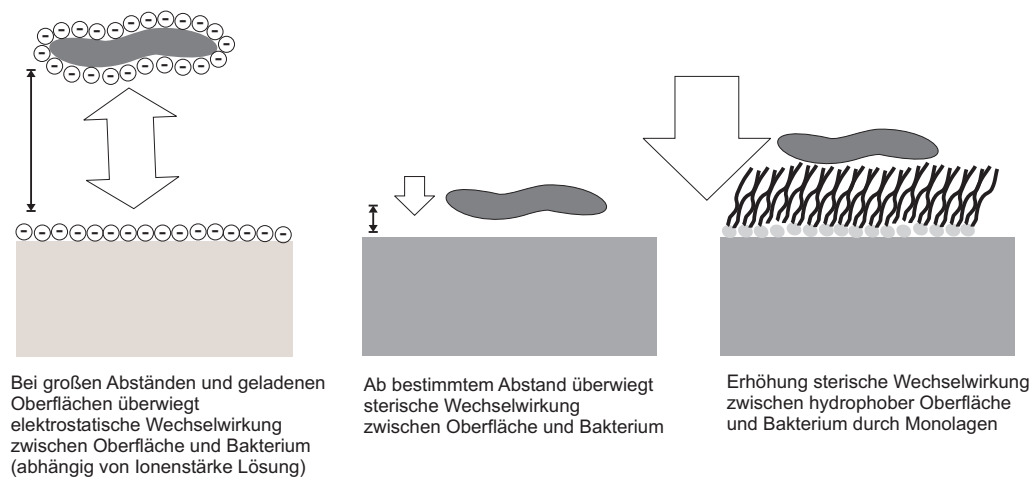
Objekte intensiver Forschung geworden, da sie in vielen Bereichen der Technik und Medizin meist Nachteile oder Gefahren mit sich bringen. Beispiel ist Zahnplaque, ein komplexer Biofilm aus verschiedenen, auch pathogenen, also krankheitserregenden Bakterien. Aber auch Biofilme in verschiedenen Versorgungsleitungen (z.B. für Wasser) bilden ein teilweise nicht zu unterschätzendes Problem. Zur Vermeidung der Biofilmbildung, wurde auch der Begriff *Antifouling* geprägt, der sämtliches Anwachsen von biologischer Materie auf anorganischem Grund verhindern soll.

In dieser Arbeit war das Gegenteil der Fall. Hier war gefordert, daß gezielt Bakterien an bestimmten Stellen sicher haften bleiben und dadurch fixiert (immobilisiert) werden. Zur generellen Adhäsion von Mikroorganismen auf Oberflächen gibt es verschiedene theoretische (siehe [102], [103]) und empirische (z.B. [105], [106]) Erklärungsansätze. Einer dieser theoretischen Ansätze stammt ursprünglich aus der Kolloidchemie. Die DLVO-Theorie beschreibt die Mechanismen von Kolloiden und Suspensionen in Lösung. Vor allem die Wechselwirkung einzelner Kolloidteilchen untereinander und mit dem Lösungsmittel wird erklärt. Kolloide sind komplexe Gebilde aus organischen Molekülen, die auf Grund ihrer hydrophoben und hydrophilen Eigenschaften bestimmte Anordnungen eingehen. Eine Art Kolloid bilden auch Zellmembranen. Die Bezeichnung DLVO ist ein Akronym der Anfangsbuchstaben von B.V. Derjaguin, I.D. Landau, E.J.W. Verwey und J.Th.G. Overbeck, den Begründern der Theorie.

Oberflächenladungen, auf Grund von Carboxyl-, Phosphat- und Säuregruppen, führen zu einer effektiven negativen Ladung nach außen von allen Biomembranen und Zellwandkomponenten und damit Zellen. In Lösungen bilden diese mit entgegengesetzt geladenen Ionen eine elektrische Doppelschicht aus. Die Dicke dieser Doppelschicht von Oberflächenladungen, aus Membranladungen und geladenen Lösungsmittelteilchen, ist

$$d = \sqrt{\frac{D \cdot T}{8\pi n e^2 \nu^2}} \quad (4.2)$$

wobei  $D$  die dielektrische Konstante der Flüssigkeit,  $T$  die Temperatur,  $\nu$  die Valenz der Ionen und  $n$  die Salzkonzentration bezeichnet ( $e$  ist die Elementarladung; nach [107]). Daraus folgt, daß die Dicke der Doppelschicht mit zunehmender Ionenstärke der Lösung abnimmt, d.h. Teilchen können sich aneinander annähern. Die Dicke bestimmt die minimalste Annäherung von Kolloidteilchen untereinander. Man kann sich Bakterienzellen ebenfalls von einer elektrischen Doppelschicht umgeben denken. Normalerweise wirkt im Falle gleichnamig geladener Oberflächen eine abstoßende Kraft. Es hängt aber entscheidend von der Ionenstärke des Mediums ab, aus dem Bakterien abgeschieden werden. Erhöht



**Abbildung 4.13:** Zu den unterschiedlichen Mechanismen bei Adhäsion von Bakterien auf Oberflächen: Ist die Oberfläche, beispielsweise eines Halbleiters, negativ geladen, ergibt sich je nach Oberflächenladung des Bakteriums eine abstoßende Kraft (links). Bei Monolagen von langkettigen Kohlenwasserstoffen auf der Oberfläche ist der Adhäsionsmechanismus durch mechanische Verankerung der langen Molekülketten in die Zellwandstruktur der Bakterien und durch sterische Wechselwirkung bestimmt (rechts). Die weißen Pfeile sollen die jeweiligen Stärken der Adhäsion andeuten.

man die Konzentration, führt dies zu einem Schrumpfen der elektrischen Doppelschicht. D.h. die Bakterien können näher an die Oberfläche gelangen. Ab einem bestimmten Größenordnungsbereich ist die van-der-Waals-Kraft die einzige attraktive Kraft. Sie wird nicht durch die Ionenstärke beeinflusst. Sie ist zwar verhältnismäßig stark, aber kurzreichweitig. Die DLVO-Theorie in ihrer einfachsten Form, berücksichtigt dabei nur diese beiden Hauptanteile der Wechselwirkung zwischen geladenen Kolloidteilchen:

- die elektrostatische Abstoßung zwischen gleich geladenen Teilchen und
- die van-der-Waals Wechselwirkung.

Die Summe dieser beiden Anteile beschreibt, die Gesamtkraft, die auf ein Kolloidteilchen wirkt, wenn sich dieses einem anderen Teilchen oder einer Oberfläche nähert (siehe dazu Abbildung 4.12). Mit dieser Beschreibung ist es in der Kolloidchemie möglich, Aussagen über das Lösungs- bzw. Mischungsverhalten von Kolloiden zu machen. Man geht nun bei einer näherungsweisen Beschreibung des bakteriellen Adhäsionsverhaltens davon aus [108], daß Bakterien sich wie kleine kolloidartige Teilchen verhalten. Können Zellen nahe genug an die

Oberfläche heran, dann kann die van-der-Waals-Kraft wesentlich größer werden, als die abstoßenden elektrostatischen Kräfte aufgrund der elektrischen Ladungen. Zur dauerhaften Immobilisierung der Bakterien auf der Oberfläche müssen aber die anziehende Kräfte überwiegen, damit durch Waschprozeduren kein Fortspülen der Bakterien erfolgt.

Was bedeutet dies nun für die Probenpräparation? In Lösung also während des Abscheideprozesses, wo sich die Bakterien noch in ihrem Medium befinden, bestimmen die, durch die DLVO-Theorie beschriebenen Kräfte, das Adhäsionsverhalten auf der Probe. Durch die teilweise geladene GaAs Oberfläche wird zusätzlich eine starke elektrostatische Wechselwirkung induziert. Da die Bakterien im Medium durch Abscheiden, sprich durch Sedimentation im Schwerfeld, auf die Probe gelangen, überwinden die Bakterien die Abstoßung durch die Oberfläche. Nach dem Austrocknen in Luft, und bei weiteren Abwasch- und Reinigungsvorgängen auf der Probe, bestimmt gerade die elektrostatische Anziehung bzw. Abstoßung die Möglichkeit Bakterien dauerhaft auf der Oberfläche zu fixieren. Ist die Oberfläche nicht geladen, wie im Falle von Gold, werden die Bakterien, nachdem sie sich nach dem Abscheiden nahe genug der Oberfläche angenähert haben, durch die sterischen Wechselwirkungen der van-der-Waals-Kräfte auf der Oberfläche fixiert. Dies entspricht nur einer geringen Haftung im Vergleich zu der Adhäsion auf polaren Oberflächen. Bakterien werden schnell und nach Einwirkung von bereits einem (notwendigen) Waschschrift von der Probe entfernt. Eine Verstärkung der Wechselwirkung (van-der-Waals) zwischen Probenoberfläche und Bakterien, ist durch eine Veränderung der Oberflächeneigenschaften möglich [109]. Dazu wird die Oberfläche mit selbstassemblierenden Monolagen von Thiol-Kohlenwasserstoffverbindungen beschichtet. Diese bestehen aus langkettigen Kohlenwasserstoffketten die über eine Thiol (Schwefel)-Verbindung an Gold binden. Die sterische Wechselwirkung ist auf Grund der molekularen Zusammensetzung der langkettigen Kohlenwasserstoffe stärker. Es kommt also zu einer signifikanten Änderung der Oberflächeneigenschaften (van-der-Waals Wechselwirkung), was zu einer deutlich erhöhten Haftung führt.

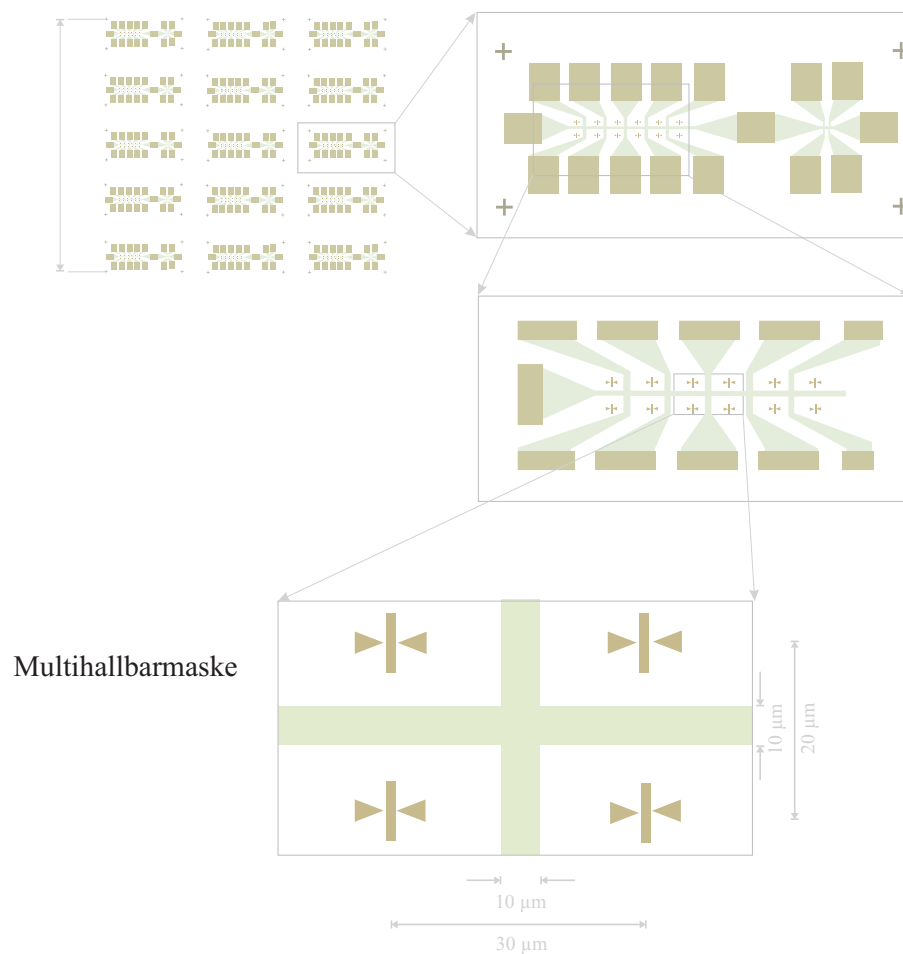
### 4.3 Der neue Prozess

In diesem Kapitel soll nun mit der Beschreibung des verwendeten Prozesses fortgefahren werden, mit dem, für die Messung fertige Hallsensorproben hergestellt werden konnten. Zum Erzeugen von sogenannten Mesastrukturen, wurde auf die, am Lehrstuhl etablierte Multihallbargeometrie [65], [46] zurückgegriffen.

#### 4.3.1 Mesastruktur: Multihallbargeometrie

Die Grundstruktur der Multihallbar-Maske (siehe Abbildung 4.14) besteht aus fünf Hallkreuzen mit den Abmessungen  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  mit den jeweils eigenen Hallspannungsabgriffen und einem gemeinsamen Strompfad. Zusätzlich verfügt die Struktur über einen sogenannten AB-Teil, mit dem an der gleichen Struktur Materialcharakterisierungen vorgenommen werden, oder Doppelkreuze strukturiert werden können. Die Prozessierungsschritte zur Herstellung der Mesastrukturen sind analog wie in [46] beschrieben. Zunächst werden genügend große Materialstücke (ca.  $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$ ) von einem Wafer geritzt und gebrochen. Nach Standardreinigungsverfahren und Belacken der Probe mit Fotolithografie-lack ARP-374-0 erfolgt die Belichtung mit UV-Licht. Nach dem Entwickeln, definiert man die Mesastruktur durch naßchemisches Ätzen in Schwefelsäure (Mischungsverhältnis  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 8 : 1000$ ). Es folgen zwei weitere Fotolithografie-Schritte zum Definieren der Kontaktpads und der Kontakte. Diese Struktur bildete die Grundlage für die weiteren Prozessierungsschritte hinsichtlich Abscheiden, Positionieren und Einschränken, was im Folgendem näher erläutert werden soll.

Nach den anfänglich beschriebenen Schwierigkeiten hinsichtlich ausreichender Positionierungsgenauigkeit der Magnetosomenketten auf die Mitte der aktiven Fläche der Hallbarstruktur (siehe Kapitel 4.1), wurde ein neuer Ansatz gewählt. Mit diesem sollte nicht die Hallbarstruktur komplett, mit Einschränkungen auf die aktive Fläche, fertig gestellt und im Anschluss die Bakterien über die bereits erwähnte Methode mit Lackkäfigmasken auf die Probe gebracht werden. Beim neuen Ansatz, nutzt man die noch nicht eingeschränkte Kreuzungsfläche ( $10 \times 10\ \mu\text{m}$ ) der Mesastruktur zum Abscheiden, ebenfalls über diesmal entsprechend größere Lackkäfigstrukturen (siehe Abbildung 4.15). Erst dann schränkt man die Mesa nach exaktem Ausmessen der Lage und Größe der entsprechenden Kette auf die jeweilige Größe an der betreffenden Stelle ein. Mit Hilfe des anfänglich am Lehrstuhl noch nicht zur Verfügung stehenden Rasterelektronenmikroskops LEO Supra 35 mit Feldemissionskathode, war auch das Ausmessen der Positionen der Ketten selbst möglich. Die hier zur Verfügung stehenden Kontrastarten und die Auflösung zum direkten Abbilden der Ketten in den Bak-



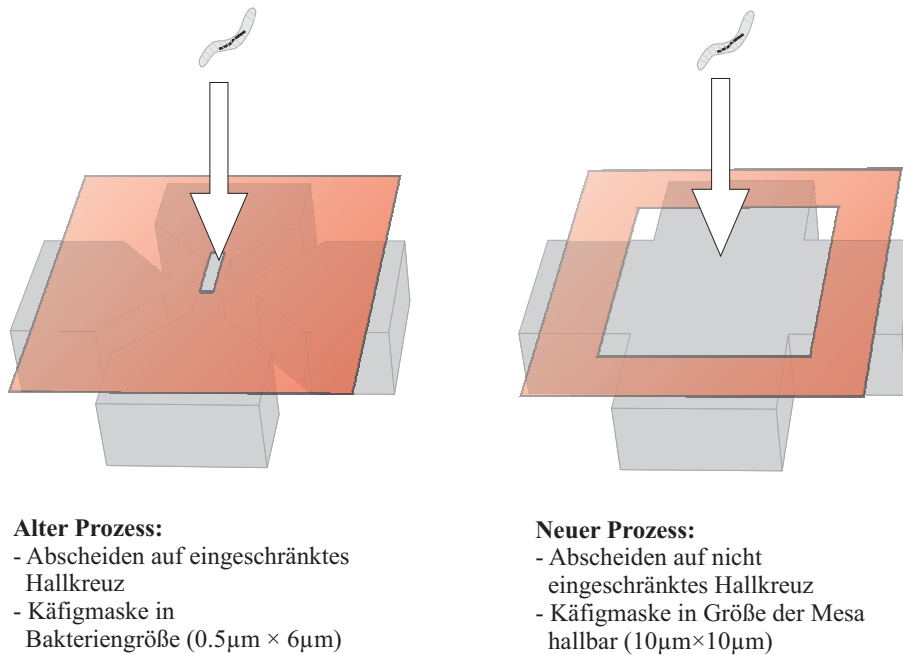
**Abbildung 4.14:** Übersicht zur verwendeten Probenstruktur: Die Multihallbarmaske bietet pro Mesastruktur fünf Hallkreuze (rechts oben und Mitte) jeweils mit den Abmessungen  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  (unten). Die Maske besteht aus vier Prozessebenen: Mesa, Kontaktpads (Au, Ge, Ni), Kontakte (Cr, Au) und Justiermarken (Au).

terien waren im Gegensatz zu dem älteren, am Lehrstuhl verwendeten Gerät, hier gewährleistet.

#### 4.3.2 Passivierung, Schutz und ESL-Marken

Wie im vorangegangenen Teilkapitel bereits beschrieben, bildet die Passivierung der Halbleiteroberfläche mit einer dünnen Chrom/Au-Schicht und einer anschließend aufgetragenen, selbstassemblierenden Monolage aus Oktadecanhiolen (ODT), die Grundlage der Mesastruktur, vor weiteren Schritten wie

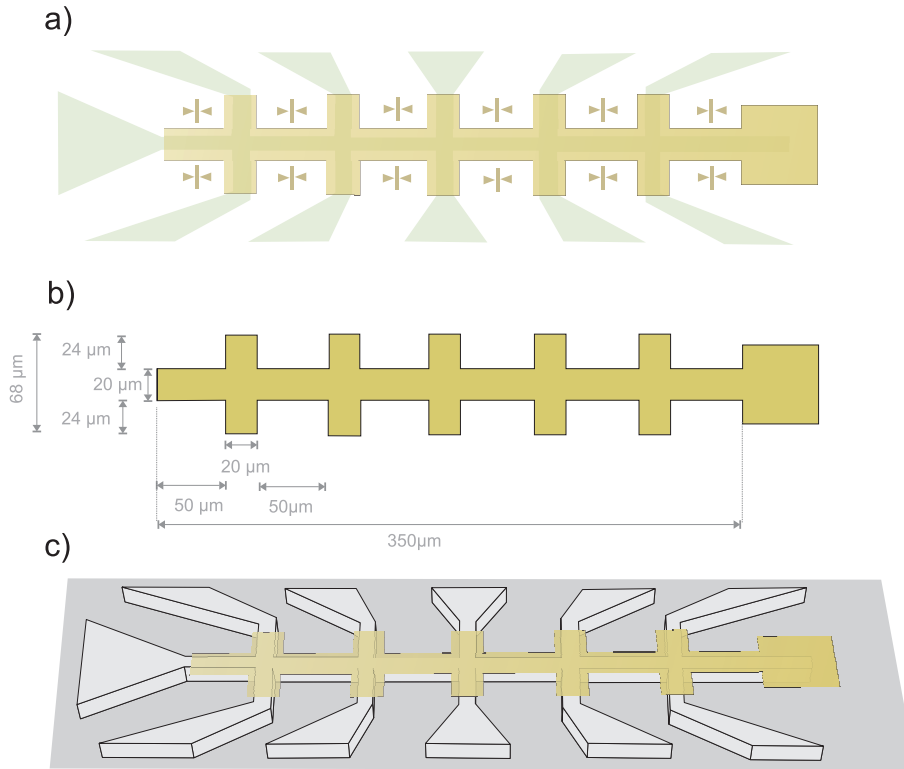




**Abbildung 4.15:** Vergleich der grundlegenden Methoden zwischen altem und neuem Prozess. Beim alten Prozess (links) scheidet man auf bereits eingeschränkte Hallbarstrukturen ab, mit den bereits erläuterten Nachteilen, bezüglich Ausbeute und Positioniergenauigkeit. Beim neuen Prozess (rechts) wird auf die gesamte Fläche der Mesahallbar abgeschieden und erst anschließend eingeschränkt.

Abscheiden, Ausmessen, und Einschränken. Zu diesem Zweck bringt man auf die Mesastruktur die Chrom/Gold Metallisierung mit Hilfe der Gatemaske (Multihallbarmaske, siehe Abbildung 4.16) auf. Dies verlangt einen weiteren Fotolithographieschritt. Diese Fotolithografiemaske dient als Maske für das thermische Aufdampfen mit der Univex-Aufdampfanlage im Reinraum. Es werden ca. 3 bis 5 nm Chrom als Haftvermittler und anschließend ca. 7 bis 10 nm Gold thermisch aufgedampft. Es hat sich durch die Erfahrung am Lehrstuhl, im Rahmen der Präparation dieser Struktur als Gate herausgestellt, daß man mit der Kombination dieser Materialien sehr dünne, geschlossene Schichten kleiner 15 nm erreichen kann.

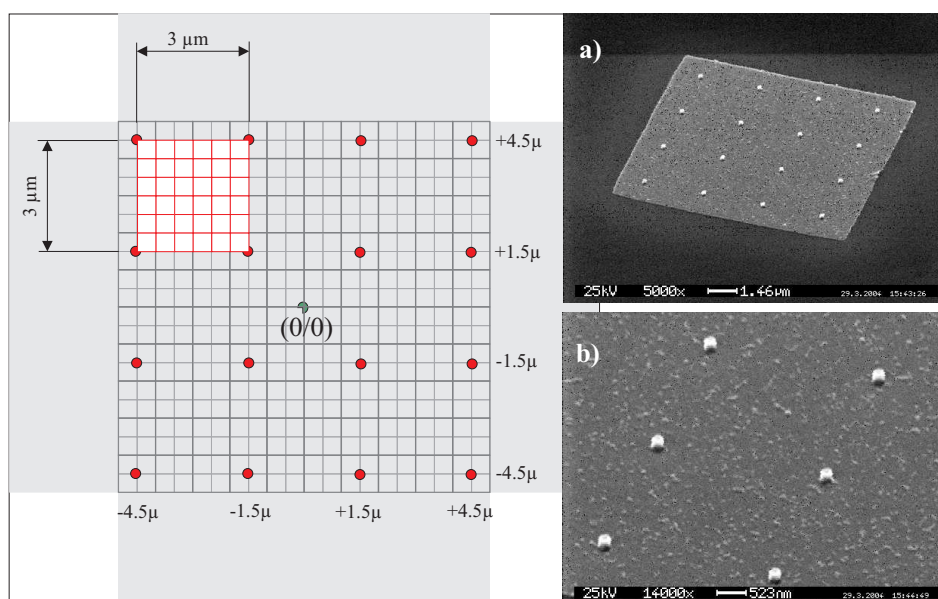
Bevor man die Cr/Au-Schutzschicht mit Hilfe der ODT-Monolayer funktionalisieren kann, ist ein weiterer Prozessierungsschritt notwendig. Um später Anhaltspunkte und Repositioniermarken für das Ausmessen und schließlich für das Einschränken zu haben, wird auf der Mesa ein Repositionierdot-Array aus Gold-Säulen aufgebracht. Dazu muss in einem ESL-Schritt durch Belichtung



**Abbildung 4.16:** Übersicht über die geometrischen Verhältnisse des Chrom/Gold-Gateschutzes. Die Gatemaske dient dabei als Grundstruktur. a) zeigt eine direkte Draufsicht. Die Schicht aus ca. 5 nm Au und 5 nm Cr ermöglicht einen effektiven Schutz des 2DEG-Materials darunter. Gleichzeitig diente es weiterhin als Gate. In b) sind die wichtigsten Abmessungen gezeigt. Nach Aufdampfen der Golddots, war diese Struktur die Grundlage zur Funktionalisierung mit ODT-Monolagen.

von Dots, in Form von Dotpunkten (Durchmesser  $\approx 200$  nm) oder Dotkreisen (Durchmesser  $\approx 300$  nm) auf die Kreuzungsfläche der Mesa aufgebracht werden. Dieses Dotarray besteht aus  $4 \times 4$  Dots aus Gold, mit einer Periode von  $3 \mu\text{m}$  mit nominellen Dotdurchmessern von  $200$  nm (siehe Abbildung 4.17). Es wurde auch mit anderen Dotdurchmessern und Perioden Versuche durchgeführt, bei denen sich aber die oben angegebenen Parameter als optimal herausstellten. Die Größe und Periode des Dotarrays ergab sich aus verschiedenen Überlegungen und Erfahrungswerten. Es sollte durch die Marken möglichst wenig Platz auf der Mesakreuzungsfläche verloren gehen. Gleichzeitig mussten die Dots noch im folgenden ESL-Schritt in der Bildaufnahme ausreichend sichtbar sein, um ein Positionieren in der erforderlichen Genauigkeit zu ermöglichen.

Ursprünglich wurde mit Hilfe eines Negativprozesses strukturiert, um in nur ei-



**Abbildung 4.17:** Die verwendeten ES-Lithographie-Marken und Ausmesspunkte auf der Mesastruktur. Ein Dotarray (linkes Bild schematisch mit geometrischen Abmessungen) von  $4 \times 4$  Golddots mit einer Periode von  $3 \mu\text{m}$ , ermöglicht das genaue Ausmessen der Kettenpositionen und das Repositionieren. Rechts REM-Bilder a) und b) zeigen Dotfelder auf einer Dummyprobe. Hier sind noch festgebackene Lackdots gezeigt (mit Au bedampftes Feld zur Kontrasterhöhung), von denen später wegen der Sichtbarkeit im REM zugunsten von Au-Dots abgesehen wurde.

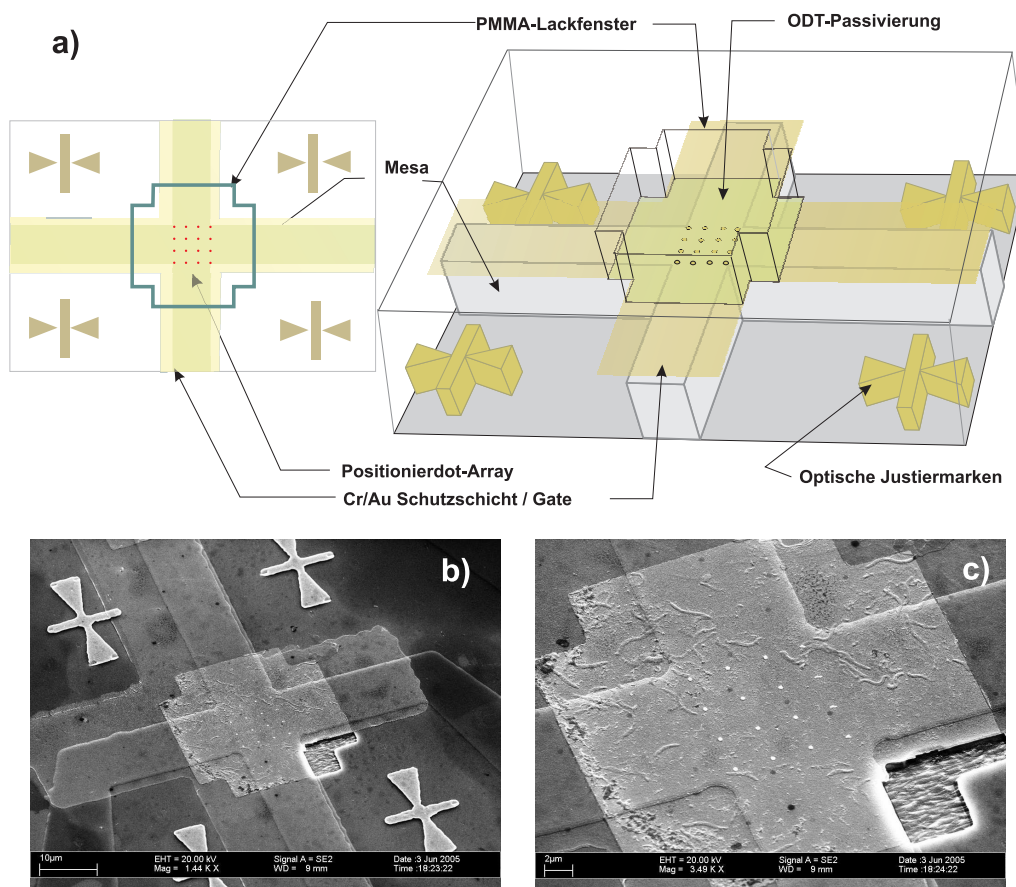
nem ESL-Schritt, die Käfigstruktur über der Mesa und im selben Schritt gleichzeitig die Positionierdots in das Feld zu schreiben. Dazu wurde der Lack an der entsprechenden Dotstelle mit einer sehr hohen Dosis überbelichtet, so daß der Lack dort, durch die hohe Dosis durch den Elektronenstrahl, so verändert wird, daß er durch nachfolgende Entwicklungsschritte nicht entfernt werden kann und auf der Probe verbleibt. Auch im neuen REM war der Kontrast zum Erkennen der Lackdots beim späteren Repositionieren nicht ausreichend. So wurden schließlich Gold-Dots verwendet, was einen eigenen ESL-Belichtungs-/Entwicklungs- und Aufdampf (inklusive Lift-off) Schritt notwendig machte. Die Golddots wurden ohne haftvermittelndes Chrom direkt auf die bereits vorher aufgebraute Goldpassivierung (Gate), thermisch in der Univex - Aufdampfanlage, aufgedampft. Dabei wurden typische Höhen von ca. 50 bis 150 nm für die Dots angestrebt. Damit ergab sich ein günstiges Aspektverhältnis von Höhe zur Breite der Dots. Diese Werte erwiesen sich hinsichtlich ihrer Stabilität, auch bei

darauf folgenden Ultraschallschritten, als sehr gut. Dennoch kam es im Laufe des restlichen Prozesses zu Verlusten einzelner Dots, was aber beim späteren Repositionieren und auch Ausmessen keine großen Schwierigkeiten bereitete. Die Periodizität des Dotarrays ermöglicht es, die Positionen fehlender Dots leichter zu erraten und erhöhte die Sichtbarkeit der Dots.

Das Dotarray unterteilt die  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  große Kreuzungsfläche der Mesa in neun  $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  Teilflächen, was den typischen Größenordnungen der abzuschheidenden Bakterien angepasst wurde. Damit erhält man erstens eine Möglichkeit, die Lage der Ketten, relativ zu den bekannten Dotpositionen im REM zu bestimmen, und diese anschließend, zweitens, im Repositionierprozess zu verwenden. Die Repositioniergenauigkeit wird bestimmt bzw. limitiert durch den Dotdurchmesser, die Entfernung / Periode der Dots und damit verbunden mit der Genauigkeit der Bildaufnahme und Repositionierung des verwendeten ESL-Systems. Genauer findet man im Teilkapitel zum Ausmessen und Einschränken (siehe 4.3.3).

Nach dem Aufbringen der Chrom/Gold-Passivierung in Form der Gatestruktur und der anschließenden Strukturierung des Golddotarrays, wird die Vorbereitung der Mesa durch das Aufbringen einer ODT-Schutzschicht abgeschlossen. Diese ist wie in Kapitel 4.2.2 bereits erwähnt, notwendig, um neben einer zusätzlichen Passivierung, durch eine höhere Hydrophobizität, die Adhäsion von Bakterien auf der Goldoberfläche zu erhöhen.

Für die nun folgenden Schritte der Thiolisierung (Aufbringen des ODT-Monolayers), des Abscheidens der Bakterien, Ausmessens der Kettenposition und der Goldeinbettung, wird dieselbe PMMA-Lackmaske verwendet. Dies war praktikabel und half umfangreiche zusätzliche ESL-Schritte und Positionierprobleme zu vermeiden. Verwendung fand eine kreuzförmige Maske, die sich in ihren Ausmaßen der Größe der Kreuzungsfläche der Mesa und der Gatestruktur anpasst (siehe Abbildung 4.18). Ein weiterer Grund für die Wahl dieser Form, lag im später folgenden Ausmessprozess im REM, bei dem der entwickelte PMMA-Lack auf der Probe verblieb. Die Lackränder der Maske sind während des Ausmessens im REM bei höheren Vergrößerungen (um 15.000 fach), sehr hohen Elektronenstrahl-Dosen ausgesetzt. Da die Maske später noch für Abscheide- und Einbettprozesse benötigt wird, musste verhindert werden, daß Lackreste in Folge einer zu hohen Belichtungsdosis an ungünstigen Stellen auf der Probe verbleiben. Die Form der Maske wurde demnach so gewählt, daß die Lackränder weit entfernt von der Kreuzungsfläche der Mesa liegen. Durch die hohen Dosen konnte es vorkommen, daß der Lack an diesen Stellen festgebacken wurde und nicht mehr durch Lösungsmittel beim Lift-off entfernt werden konnte. Selbst ein exaktes Positionieren des Ausmessfensters in die offenen Lackfenster, während



**Abbildung 4.18:** Übersicht zur PMMA-Lackmaske die für die Prozessschritte Thiolisieren, Abscheiden, Ausmessen und Einbetten die Grundlage bildet (in Bild a) als Drauf- und Schrägansicht). Die Größe und Form dieser Maske ist auf die Bedürfnisse bei diesen Folgeprozessen zugeschnitten. Siehe dazu Erläuterungen im Text. Die REM-Aufnahmen in Bild b) und c), zeigen jeweils in Übersicht und Detail das Ergebnis der Folgeprozesse nach der Au-Einbettung, vor dem Einschränken der Mesa.

des Ausmessprozesses, konnte diesen Effekt zwar auf ein Minimum reduzieren, aber nicht komplett unterbinden. Durch die Wahl der Lackfenstergröße und -form konnte gewährleistet werden, daß keine festgebackenen Lackreste auf der aktiven Fläche der Mesa oder in deren Nähe auf der Probe verblieben.

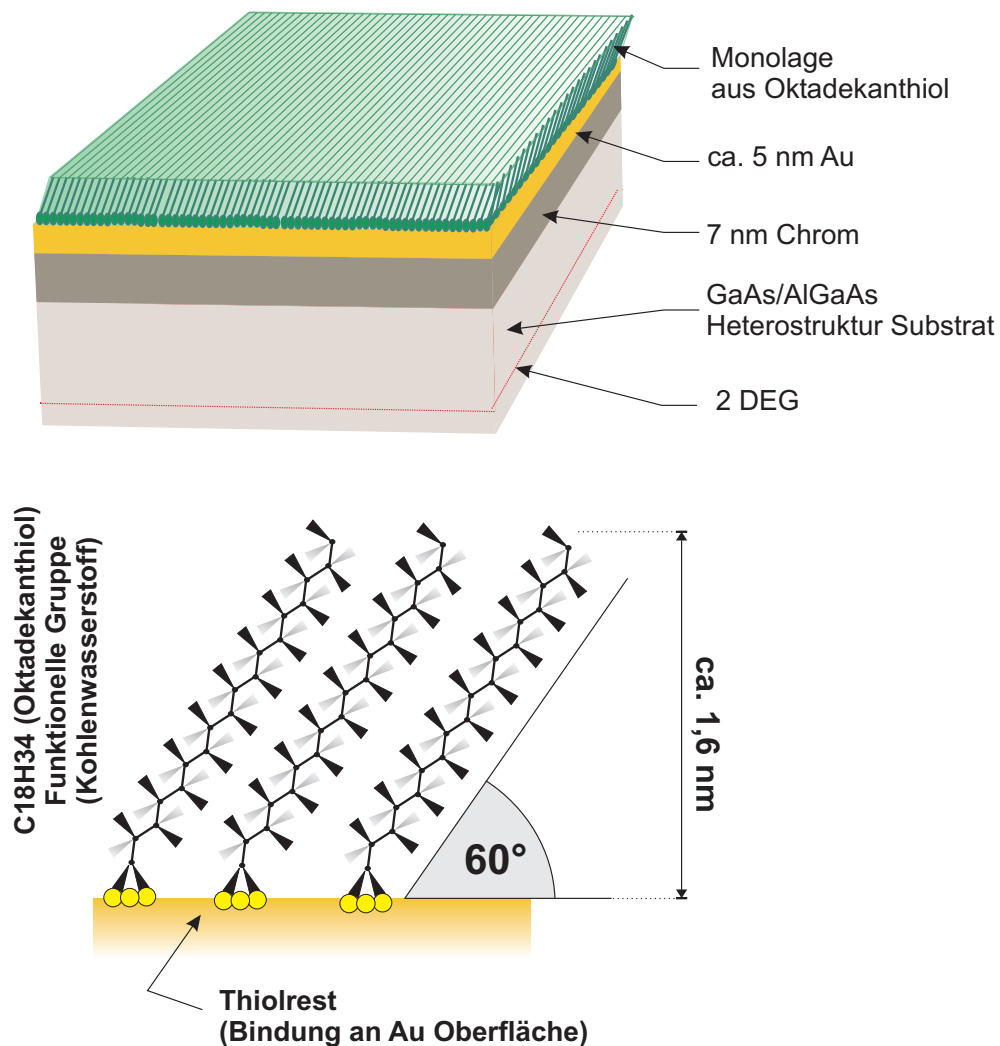
Nach dem ESL-Prozess zum Öffnen des Lackfensters (PMMA-Lackmaske siehe Abbildung 4.18) über den Kreuzungsflächen, wird die Probe zuerst thiolisiert, d.h. man bringt eine Monolage von Thiolmolekülen auf die vorbehandelte Oberfläche auf. Hierzu muss eine entsprechende Lösung von Oktadekanthiol in einem

Lösungsmittel aufgelöst werden<sup>10</sup>, und die Probe für eine gewisse Zeit in diesem Lösungsmittel verbleiben. Die Anlagerung erfolgt selbständig (Self-assembling) während man die Probe der Thiollösung aussetzt. Die Wahl der zu verwendeten Thiole richtet sich nach dem Zweck der Oberflächenmodifikation. Hier sollte eine erhöhte Adhäsion für Bakterien und eine möglichst gute Schutzwirkung für die Halbleiter- bzw. Metalloberfläche erreicht werden. Die Wahl fiel deswegen auf die Substanz Oktadecanthiol (ODT). Das langkettige Kohlenwasserstoffende mit 18 C-Atomen bildet den funktionellen Teil (zur Funktionalisierung siehe 4.2.2). Die Bindung an die Metalloberfläche findet über das Schwefelatom statt. Im Gegensatz zum Sinalisieren [95], kommt es hier nicht zu einer kovalenten, sondern zu einer sterischen Bindung mit der Goldoberfläche.

Eine optimale Anlagerungen und Bildung einer sehr guten Monolage setzt eine penible Vorbereitung der Oberfläche voraus [111]. Ferner sollten auch die verwendeten Reagenzien und Gerätschaften optimal vorbereitet sein, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Bei der Bildung von Monolagen ist man bestrebt, den Selbstanordnungsprozess durch keine Verunreinigung in Lösung zu stören. Um dennoch die Funktionalisierung praktikabel und nicht zu aufwendig zu gestalten, konnte ein Kompromiss beim Vorbereiten der Medien und Geräte eingegangen werden. Es wurde beispielsweise auf das in [111] vorgeschlagene Behandeln der zu verwendenden Bechergläser mit Säuren und Piranalösung und anschliessendem Ausheizen im Ofen für ca. 24 h, verzichtet. Genauere Untersuchungen von abgeschiedenen Monolagen hinsichtlich Bedeckung, Inselbildung, Vollständigkeit, Dicke etc. konnten aus Ermangelung an Zeit und Gerätschaften nicht durchgeführt werden. Die Qualität der Schichten konnte durch Abschätzung des Kontaktwinkels<sup>11</sup> und durch Abscheideversuche auf behandelten und nicht behandelten Proben ermittelt werden. Es ergab sich eine deutlich verbesserte Haftung von Bakterien, auf mit Thiolen modifizierten Oberflächen, im Vergleich zu blanken Goldoberflächen. In Abbildung 4.19 ist die vollständige Schichtfolge der Schutz- und Funktionalisierungsbeschichtung gezeigt. Die Zeichnung impliziert, daß das Gold eine epitaktische Oberfläche liefert. Da das Gold aber durch thermisches Aufdampfen aufgebracht wird, sind die zu erwartenden Monolagen nicht so zusammenhängend, wie es in der Zeichnung dargestellt ist. Vielmehr werden, je nach Clustergröße des Goldes, Inseln von Monolagen auf dem Gold gebildet.

<sup>10</sup>Verschiedene Lösungsmittel standen dabei zur Auswahl [110]. In dieser Arbeit kam aus diversen Gründen, wie im Text beschrieben, Propanol zur Anwendung.

<sup>11</sup>Dabei wurde eine Dummyprobe mit der gleichen Schicht- und Oberflächenstruktur unter gleichen Bedingungen thiolisiert und an dieser, durch Abscheiden eines Reinstwassertropfens, der Kontaktwinkel abgeschätzt. An den Messproben konnte dies nicht erfolgen, da nur die Bereiche über dem Mesakreuzungspfad thiolisiert werden, die Flächen also zu klein waren.



**Abbildung 4.19:** Darstellung der Schichtfolge der vollständigen Schutz- und Funktionalisierungsbeschichtung. Diese besteht aus einer Cr/Au-Schicht und einer Monolage aus Oktadekanthiolen. Unten links eine schematische, molekulare Darstellung von Oktadekanthiolen auf einer [111] Au-Oberfläche. Die spezifische Lage des Schwefels verursacht die Ausrichtung im  $60^\circ$  Winkel zur Oberfläche. Die Schichtdicke wird im frisch präparierten Zustand, als mit ca. 1.6 nm angegeben. Nach [111] und [112].

Es wurden vorab umfangreiche Vorversuche an Dummyproben ohne Lackstrukturen (Bildung von Monolagen, Kontaktwinkelbestimmung etc.) durchgeführt. Im Anschluß daran wurde an Proben mit ESL-Lacken, die Verträglichkeit der zu verwendenden Lösungsmittel mit den Lacken untersucht. Dabei wurde das folgende, angepasste Verfahren etabliert, daß sich an das von Kirchner et al [96] an-

lehnt: Grundsätzlich sollte bei jeder neuen Thiolisierung eine frische Thiollösung vorbereitet werden. Bei einer 100 ml 5 mM Oktadekanthiol-Lösung (ODT-Lösung) wird 143 mg pulverförmiges ODT abgewogen und im entsprechenden Lösungsmittel aufgelöst. In [96] wird Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Bei den Vorversuchen stellte sich aber heraus, daß durch die notwendige, längere Einwirkzeit der ODT-Lösung die Lackstrukturen, die als Maske für die Thiolisierung dienen sollten, nach ca. 1 Stunde stark angegriffen wurden. Deshalb wurde auf Propanol als Lösungsmittel ausgewichen, was sich für den gesamten weiteren Prozess als nicht kritisch herausstellte. Nach Einwiegen des ODT je nach Konzentration<sup>12</sup> wird es in Propanol unter Rühren komplett aufgelöst. Steht die ODT-Lösung bereit, wird die Probe vorbereitet. Dazu wird sie in einer Propanol-Kaskade vorgereinigt, anschliessend 1 Minute in Salzsäure belassen und mit einem Propanolzwischenschritt in ein abgeschlossenes Gefäß mit ODT-Lösung zur Thiolisierung gelegt. Die Probe wurde zwischen 2 bis 4 Stunden in der Thiollösung belassen. Ist diese Zeit abgelaufen, wird die Probe aus der ODT-Lösung entfernt und kurz in Propanol gewaschen. Nun sollte ohne Verzögerung mit dem Abscheideprozess begonnen werden, da Thiolmonolagen nur etwa 12 Stunden an Luft stabil bleiben [96].

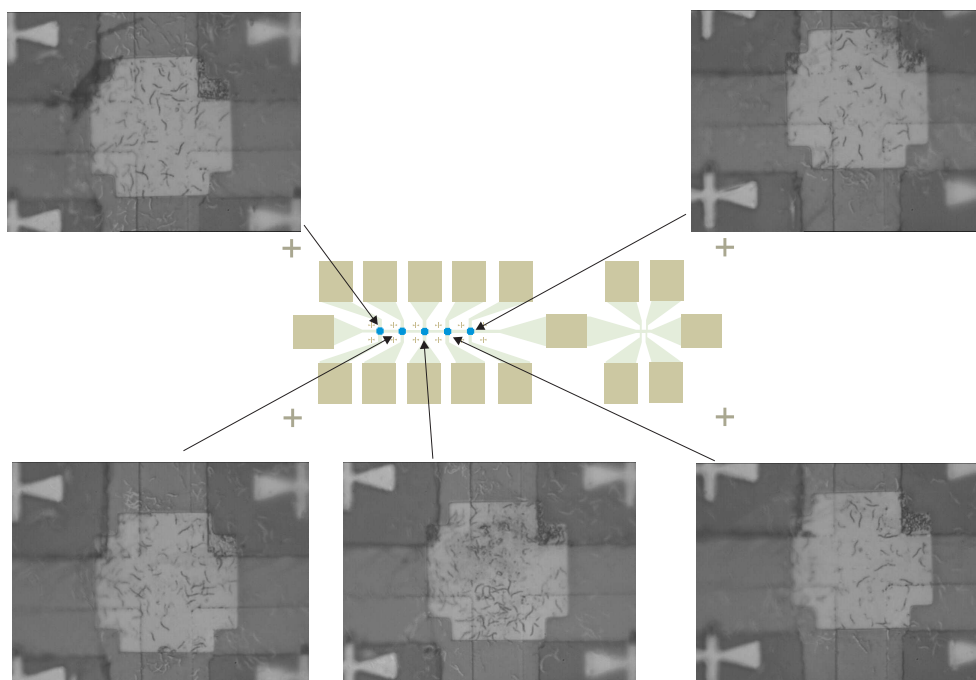
Nach erfolgter Thiolisierung der Oberfläche, kann umgehend mit dem Abscheiden der Bakterien begonnen werden. Als Maske dient immer noch die, bereits für das Thiolisieren geöffnete PMMA-Maske (siehe Abbildung 4.18). Das Abscheiden der Bakterien ist identisch mit der bereits in Abbildung 4.2 gezeigten Methode. Auf genaue Details des Abscheidens sei deshalb auf das Kapitel 4.1 verwiesen. Eine Modifikation zur beschriebenen Abscheidemethode soll hier noch der Vollständigkeit Erwähnung finden: Um den Abscheideprozess zu beschleunigen, können die auf den Halbleiterproben mit Spritzen aufgetragenen Tropfen durch eine Erwärmung auf 150 °C auf der Hotplate, rasch ausgetrocknet werden (Schocktrocknung). Nach einer Waschprozedur in Reinstwasser wie beschrieben, konnte der Reinheitsgrad der Proben teilweise durch eine ein- bis zweiminütige Einwirkung von SDS und anschließender Ultraschallbehandlung leicht verbessert werden.

Bei dieser Methode ist, auf Grund der an die Mesakreuzungsfläche angepassten Maske<sup>13</sup>, ein deutlich besseres Abscheideergebnis erzielt worden. Es findet sich praktisch in jeder Struktur über jedem Mesakreuzungspfad der Multihallbar-maske, mindestens ein, meist sogar mehrere abgeschiedene Ketten bzw. Bakterien. Mit dieser Methode konnte also gewährleistet werden, daß potentiell jede

<sup>12</sup>In dieser Arbeit wurde hauptsächlich mit einer Konzentration von 5 mM gearbeitet.

<sup>13</sup>Hier spielt sowohl die Größe der Lackmaske eine Rolle, als auch die Tatsache, daß die Benetzbarkeit der HL-Oberfläche durch die größeren Strukturbreiten verbessert ist.





**Abbildung 4.20:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von Mesakreuzungsflächen nach dem Abscheiden der Bakterien. Auf allen Kreuzen sind mehrere Bakterien in den Strukturen erkennbar. Durch die größeren Lackstrukturen ist mit hoher Sicherheit, mindestens eine Kette pro Kreuzungspfad zu finden. Somit kann die Wahl zwischen verschiedenen Kreuzen und verschiedenen Ketten auf einer Mesa getroffen werden.

der fünf Hallbars der Multihallbar-Struktur eingeschränkt und für Messungen verwendet werden konnte. Dies war bei der Methode des kontrollierten Abscheidens einzelner Bakterien über bereits eingeschränkten Hallbars (Alter Prozess) eindeutig nicht möglich. Zur ersten Kontrolle der Abscheideerfolge, wird das Lichtmikroskop verwendet. Die Lichtmikroskopkontrolle konnte nur Größe, Anzahl und grobe Lage der einzelnen Bakterien relativ zur uneingeschränkten Mesahallbar ermitteln. Um entscheiden zu können, an welcher Kette eine Messung durchgeführt werden soll, musste die Probe im neuen REM (Leo Supra) begutachtet werden.

### 4.3.3 Das Ausmessen

Beim Ausmessprozess im REM, mussten verschiedene Kriterien herangezogen werden, um aus der Menge der unterschiedlichen, auf einer Mesakreuzungsfläche abgeschiedenen Ketten und zwischen den einzelnen Mesahallbars<sup>14</sup> eine Auswahl treffen zu können. Folgende Kriterien bildeten die Grundlage für die Entscheidung:

- Die Bakterien müssen Magnetosome enthalten.
- Die Kette sollte lang genug sein, d.h. mindestens 7 bis 8 Magnetosome aufweisen und weitestgehend linear und nicht unterbrochen sein.
- Die Lage der Kette im Verhältnis zum Mesarand sollte günstig sein. Um enge Strom- bzw. Hallpfade zu vermeiden, sollten die Ketten innerhalb des, durch die äußeren Dots markierten Bereichs liegen.
- Eines der Kettenenden muss zentral auf die geplante Kreuzungsfläche nach dem Einschränken positionierbar sein.
- Es sollten zumindest drei Dots im Bildausschnitt, in der Nähe des entsprechenden Kettenendes vorhanden sein, um später das Repositionieren an diesen Dots zu ermöglichen.

Es musste mit diesen Kriterien abgewogen werden, welche der Mesakreuze eingeschränkt werden sollten. Das Ausmessen fand an einem REM (LEO Supra 35) mit Feldemissionskathode statt. Man kann hier unter drei verschiedenen Kontrastarten, basierend auf drei verschiedenen Detektoren, SE2 (Secondary electron detection), Backscattered und Inlense, wählen. Für das Ausmessen wurde der Inlense-Detektor bevorzugt, da dieser bei den gegebenen Bedingungen den besten Kontrast für die Magnetosomen lieferte. Typische Bildaufnahmeparameter waren: Beschleunigungsspannung 5 kV und Arbeitsabstand (Working Distance WD) von 3 mm. Beim Ausmessen wurde wie folgt vorgegangen: Zunächst wurde an den äußeren optischen Justiermarken, die Probe einjustiert. Um den Lack möglichst nur kurze Zeit dem Elektronenstrahl auszusetzen, wurden die Lackfenster bei geblanktem<sup>15</sup> Strahl, über das am Lehrstuhl von R.

<sup>14</sup>Dadurch daß u.U. alle Kreuze eingeschränkt werden konnten, besteht die Gefahr, den Strompfad bei der weiteren Präparation abzutrennen. Außerdem erhöht sich der Widerstand über die gesamte Probe, wenn mehrere Mesas eingeschränkt wurden. Es empfiehlt sich, nach zwei eingeschränkten Hallbars eine uneingeschränkte folgen zu lassen, um mögliche Ausweichpfade für den Strom offen zu halten.

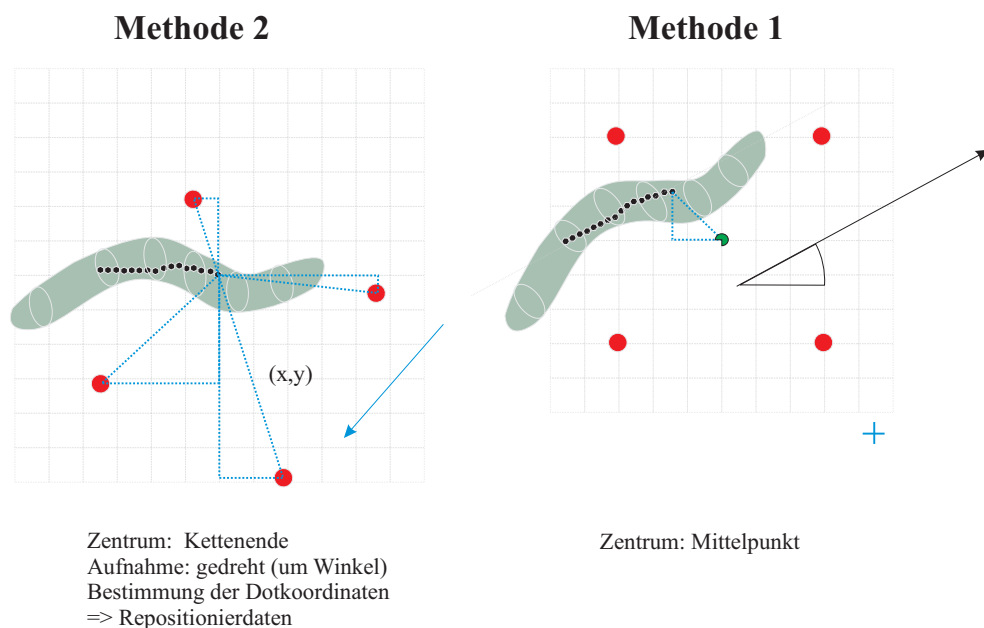
<sup>15</sup>Der Strahl wird durch ein in den Strahlengang eingebrachtes Hindernis, abgedeckt.

Pulwey und J. Biberger entwickelte Elitho-Werkzeug der REM-Steuerung angefahren [113]. Nach erfolgter Justage waren die Koordinaten der Lackfenster hinreichend (über vorgefertigte Elithofiles) bekannt und konnte über das Tool angefahren werden. Dabei blieb - wie bereits erwähnt - der Elektronenstrahl geblenkt, was verhinderte das der Lack einer Belichtung ausgesetzt wurde<sup>16</sup>. Im Feld der Abscheidemaske (siehe 4.18) konnte nach erfolgtem Anfahren (über das Elithowerkzeug) nach passenden Ketten gesucht werden. Das Hauptziel war, ein Kettenende möglichst zentral auf die Mitte der zukünftigen aktiven Fläche nach dem Einschränken zu bringen. Dazu musste die Kettenposition, sprich die Koordinaten eines Kettenendes, und der Winkel zur Strompfadachse bestimmt werden. Dabei bildete das bereits beschriebene Golddotarray aus  $4 \times 4$  Dots, mit neun Einzelfeldern, die Grundlage. Die hier ermittelten Werte der relativen Lage des Kettenendes zu einem Satz von Golddot-Justiermarken, wurden für den später folgenden Repositionierprozess verwendet (siehe Abbildung 4.17). Zwei unterschiedliche Messmethoden, zum Bestimmen der relativen Koordinaten eines Kettenendes, wurden während der Präparation entwickelt (siehe Abbildung 4.21).

1. **Methode 1:** Bestimmung der Kettenposition im ungedrehten Zustand: bei der Aufnahme zur Koordinatenmessung wird das Bild nicht verdreht aufgenommen. Bezugszentrum bildete der Mittelpunkt eines Dotfeldes aus vier einzelnen Dots. Dieser Mittelpunkt wird geometrisch im Elithowerkzeug ermittelt und markiert. Es werden der Winkel zur Waagrechten in Grad und die x und y Werte des betreffenden Kettenendes, relativ zum Mittelpunkt des Dotfeldes vermessen.
2. **Methode 2:** Bestimmung der Kettenposition im gedrehten Zustand: Bei der Aufnahme wird das Bild bzw. die Probe so gedreht, daß die Kette entweder parallel zu x oder y -Achse liegt. Bildmittelpunkt und Koordinatenbezugspunkt bildet das betreffende Kettenende. Bei dieser Methode werden die relativen Koordinaten der Dotpunkte (im gedrehten Zustand) vermessen. Diese können in späteren Repositionierprozess als Koordinaten verwendet werden. Die beim Repositionieren notwendige Drehung der Probe wird in diesem Falle *automatisch* durchführt.

---

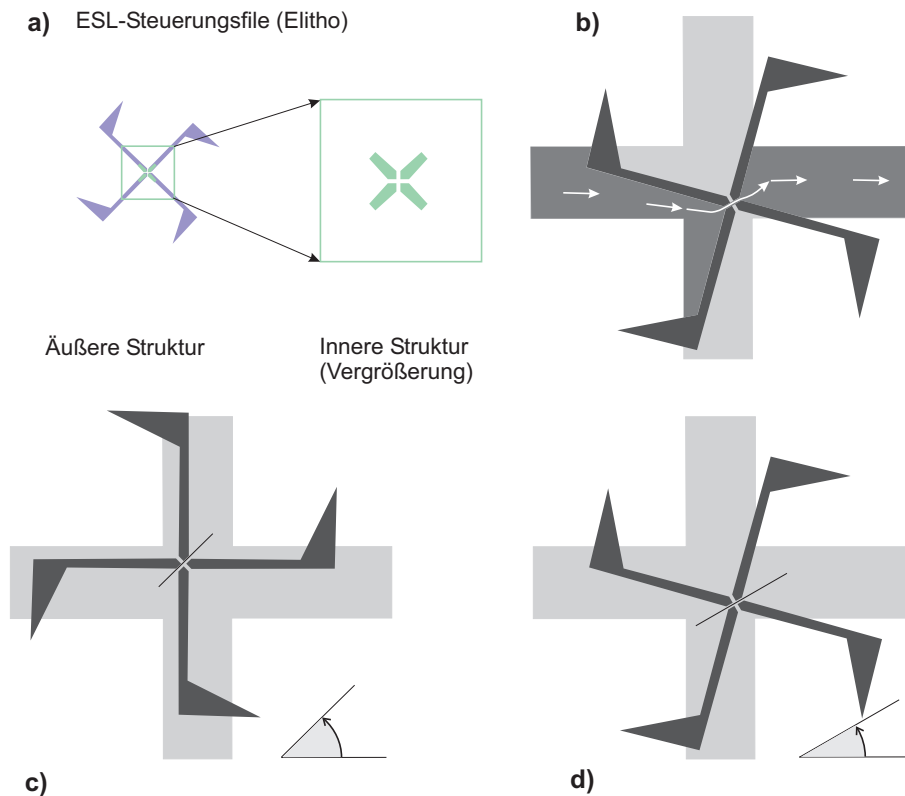
<sup>16</sup>Der bereits belichtete und entwickelte PMMA-Lack kann durch die, bei längerer Bildaufnahme, mit höheren Integrationszeiten (Mehrere Bilder werden aufgenommen und damit die Stelle jeweils mehrmals mit bestimmter Dosis belichtet.) auftretende Belichtung an den entsprechenden Stellen stark geschädigt werden. Durch die Einwirkung des Elektronenstrahls kommt es gerade an den Rändern der Lackfenster zu einem Art Festbacken des Lacks. D.h. an den betreffenden Stelle wird der Lack molekular verändert und läßt sich nicht mehr durch Lift-off entfernen. Dies wirkt störend, bzw. restriktiv bei Folgeprozessen.



**Abbildung 4.21:** Hier sind die beiden Ausmessmethoden gegenüber gestellt. Beide haben vergleichbare Genauigkeiten beim Repositionieren. Dennoch wurde der Methode 2 wegen der beschriebenen Vorteile und ihrer Praktikabilität der Vorzug gegeben. Ergebnisse der Methode 2 sind: Messung der Koordinaten der vier Dots des betreffenden Feldes, in dem das Kettenende liegt. Ergänzend werden Winkellage und Kettenlänge bestimmt.

In Abbildung 4.21 sind die beiden verschiedenen Ausmessmethoden gegenüber gestellt. Aus praktischen Erwägungen wurde schließlich die Methode 2 bevorzugt, da mit dieser Methode, die Koordinaten der Repositionierdots so bestimmt wurden (im gedrehten Zustand), daß direkt mit diesen Koordinaten repositioniert werden konnte, ohne das die Drehung während des Repositionierens wieder berücksichtigt hätte werden müssen. Es mussten nur einmal die Koordinaten relativ bestimmt werden. Diese konnten im Repositionierprozess dann verwendet werden. Bei der Alternativmethode war teilweise eine umfangreiche, rechnerische Bestimmung der Koordinaten notwendig. Auch bei der Methode 2 wurden zusätzlich der Winkel und die Länge der Kette ermittelt. Die Kenntnis des Winkel der Kette im Verhältnis zum Strompfad, war essentiell für spätere Prozessschritte vor allem beim Vermessen der Probe im Kryostaten (inplane Magnetfeld).

Ein wichtiger Aspekt dieser Methodik, liegt in dem Bestreben mit nur einem bzw. zwei ESL-Grundfiles alle denkbaren Winkellagen und Positionen der Kette abdecken zu können. Das entsprechende ESL-File, welches die Einschränkungen

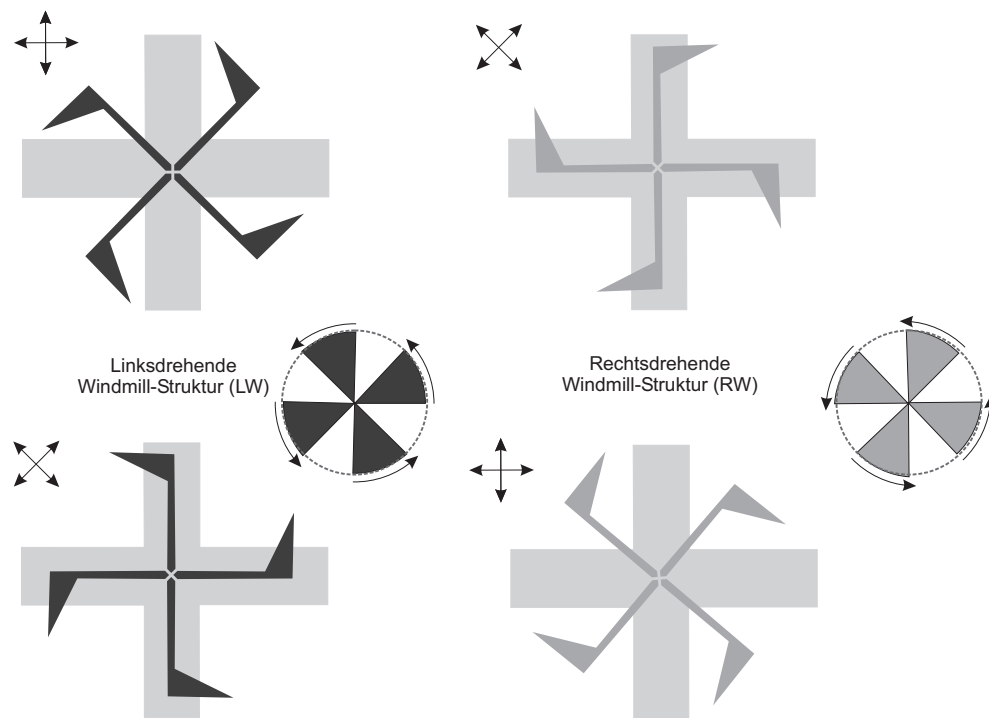


**Abbildung 4.22:** Übersicht zur Windmillstruktur: Unter a) ist das konstruierte File für die Elitho-Steuerungssoftware (ESL) dargestellt. Es wurden zwei Vergrößerungsschritte gewählt, um der höheren Auflösung im Bereich der aktiven Fläche Rechnung zu tragen. In b) ist ein beispielhafter Strompfadverlauf, dunkelgrau unterlegt, dargestellt, wenn mit einer Windmillstruktur verdrehte Einschränkungskreuze auf der Mesakreuzungsfläche positioniert werden. Die untere Reihe zeigt zwei mögliche Konfigurationen bei zwei verschiedenen Winkellagen. Um alle möglichen Winkellagen und Positionen auf der Mesakreuzungsfläche zu erfassen, mussten nur zwei grundlegende Dateien konstruiert werden, die sich nur durch den Drehsinn der angelagerten Fähnchen unterscheiden.

definiert, muß berücksichtigen, daß durch den Abscheideprozess die Ketten in beliebigen Winkellagen zur Strom- bzw. Hallpfadachse liegen. Die ESL-Maske für das Einschränken der Mesa auf die aktive Fläche (RIE-Ätzprozess) mit einem Kettenende im Zentrum dieser Fläche, wurde dabei durch die erwähnte Ausmess- und Repositioniermethode und durch die gewählten Files ermöglicht. Die Details werden im Folgenden erläutert.

Für die Konstruktion der ESL-Files waren folgende Punkte zu berücksichtigen:

- Die Einschränkungsfiler sollten möglichst einfach konstruiert und für praktisch alle, teilweise sehr verschiedenen Lagen der Ketten geeignet und verwendbar sein.
- Kurzschlüsse zwischen Hallpfaden und Strompfaden sollten verhindert werden.
- Die ESL-Files sollten zuverlässliche Masken für das anschließende RIE Ätzen der Strukturen liefern. Insbesondere sollte durch den zweistufigen Belichtungsprozess der inneren (grüner Teil in Abbildung 4.22) und äußeren Einschränkungen (blau-violett in Abbildung 4.22) ein sicheres Einschränken der Mesa auf die entsprechend verkleinerte Hallstruktur ermöglicht werden.



**Abbildung 4.23:** Winkelbereiche, die jeweils mit der linksdrehenden (LW; linke Bilder) und der rechtsdrehenden (RW) Windmill-Struktur (rechts) abgedeckt werden können. Bis auf die äußeren Randbereiche der Mesa, sind praktisch alle Winkellagen und alle Positionen der Ketten mit diesen beiden Files abdeckbar.

Die Lösung für diese Anforderungen lieferte die entwickelte sogenannte Windmühlen oder Windmillstruktur (siehe dazu Abbildung 4.22). Die Windmillstruktur besteht aus einem zentralen Bereich (siehe Abbildung 4.22 a)) der

die eigentliche aktive Fläche der Hallbar definiert. Die Mesa kann mit dieser Maske so strukturiert werden, daß die effektive Kreuzungsfläche durch den inneren Bereich beschrieben wird. Der äußere Teil der Struktur stellt durch seine windmühlenartigen Flügel sicher, daß die zuleitenden Strompfade so zu der neuen, kleinen effektiven Kreuzungsfläche verengt werden. Dabei sind je nach Winkellage der Ketten zur Strompfadachse entweder eine linksdrehende (LW) oder eine rechtsdrehende (RW) Orientierung der Flügel notwendig. In Abbildung 4.23 sind die jeweils relevanten Winkelbereiche gezeigt, wenn die linksdrehende (linke Spalte in Abbildung 4.23) oder rechtsdrehende (rechte Spalte in Abbildung 4.23) Struktur Verwendung finden. Man kann sich durch eine Plausibilitätsüberlegung verdeutlichen, daß durch diese beiden komplementären Strukturen die jeweiligen Winkelbereiche abgedeckt werden. Dies vereinfacht das Einschränken der Hallbarstrukturen deutlich<sup>17</sup>. Diese beiden Grundformen der ESL-Files wurden für verschiedene nominelle Kreuzbreiten (450nm bis 750nm in 50nm Schritten) erzeugt. In Abbildung 4.22 c) wird deutlich, daß am Rande und in Ecken der Mesakreuzungsfläche liegende Ketten mit diesen ESL-Einschränkungen dazu führen können, daß Strom- und Hallpfad jeweils sehr eng und am Rand der Mesastruktur verlaufen. Dies sollte bereits bei der Auswahl und beim Ausmessen der Ketten beachtet werden. Solche Ketten scheiden deshalb schon vorab wegen dem erwähnten Kriterium aus. Die Methode 2 (siehe Abbildung 4.21 links) war - wie bereits erwähnt - die bevorzugte Methode zur Bestimmung der Repositionierdaten zum Einschränken der Hallbarstrukturen. Bei Methode 1 ermittelte man im ungedrehten Zustand die Koordinaten und setzt die Drehung der Windmillstrukturen in jeweils angepassten Translationen und Drehungen in individuellen Files für jede Kette bzw. jedes Kreuz um. Dieser Aufwand konnte durch die Methode 2 drastisch reduziert werden. Hier werden gleich im **gedrehten** Zustand die Koordinaten der jeweiligen Positionierdots ermittelt und diese für die spätere Repositionierung direkt verwendet. Es war keine individuelle Anpassung der Files, an die jeweils unterschiedlichen Bedingungen mehr notwendig.

In Abbildung 4.24 sind zwei REM Aufnahmen bei einem typischen Ausmessvorgang dargestellt. Das Bild ist bereits so gedreht, daß die Kette waagrecht liegt. Im rechten Bild von Abbildung 4.24 ist exemplarisch an einem Dot gezeigt, wie die relativen Koordinaten der Repositionerdots mit dem Ausmesswerkzeug

---

<sup>17</sup>Ursprünglich wurde ein Ansatz verwendet, bei der für jede individuelle Kette und Winkellage, jeweils ein extra File angepasst und erzeugt werden musste. Um gute Ergebnisse zu erzielen, war es notwendig zu jeder Konstruktion einen Belichtungs- und Dosistest zu fahren. Hier mussten die Parameter für die Belichtung, vor allem die Belichtungsdauer bei entsprechender Vorbelichtung angepasst und ermittelt werden.

des REM vermessen werden. Bezugspunkt bzw. Nullpunkt ist das Kettenende, was zentral auf dem eingeschränkten Hallkreuz positioniert werden soll. Der Ausmessprozess bestand aus folgenden Schritten:

1. Einstellen der REM-Parameter für das Ausmessen nach Vorabjustage: Inlense, 5 kV, ca. 8.000-15.000 facher Vergrößerung, Working distance = 4 mm<sup>18</sup>.
2. Anfahren der jeweiligen Mesakreuzungsfläche, mit geblanktem Elektronenstrahl<sup>19</sup>.
3. Einschalten des Stromes und Finden einer geeigneten Kette in der Probenstruktur.
4. Drehen des Bildes, so dass die entsprechende Kette waagrecht bzw. senkrecht, parallel zum Bildrand liegt.
5. Bildaufnahme des entsprechenden Bereichs (typische Vergrößerungen bei 8.400fach).
6. Mit den Ausmessbalken des REM-Darstellungsprogrammes, Vermessen der jeweiligen Koordinaten der Positionierdots mit einem Kettenende als Zentrum (Nullpunkt) des Koordinatensystems,
7. Rückgängigmachen der Drehung und Anfahren des nächsten Ausmessfeldes.

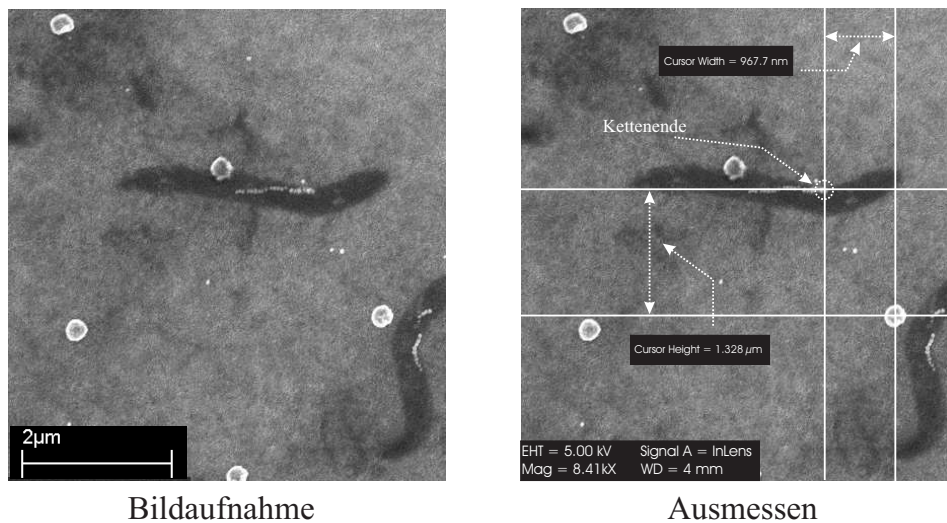
Mit dieser Methode erhielt man die Daten für die anschließende Repositionierung. Die Bildaufnahme ermöglichte auch die Auswertung der Bilder am Arbeitsplatzrechner außerhalb des Reinraums, ohne direkt am REM arbeiten zu müssen. Dabei ist zu beachten, die Bilddarstellung des REM Darstellungsprogramms zu maximieren, um eine falsche Kalibrierung und damit verfälschte Messwerte zu vermeiden. Gleichzeitig konnten mit diesen Aufnahmen, Informationen zur Kettenlänge, Magnetosomenzahl und Größe, mögliche Kettenanomalien (wie Brüche etc.) und dergleichen ermittelt werden. Diese Angaben sind für die Interpretation der Messung von Bedeutung. Die so erhaltenen Daten können direkt für das spätere Repositionieren verwendet werden.

---

<sup>18</sup>An einer Dummyprobe bzw. am Probenrand (Mesapositioniermarken) werden die groben Parameter des REM (Astigmatismuskorrektur, Fokus etc.) vorab justiert.

<sup>19</sup>Das Anfahren kann auch mit der Tischsteuerung unter Benutzung der bekannten Abstände und Abmessungen der Multihallbarmesa erfolgen.

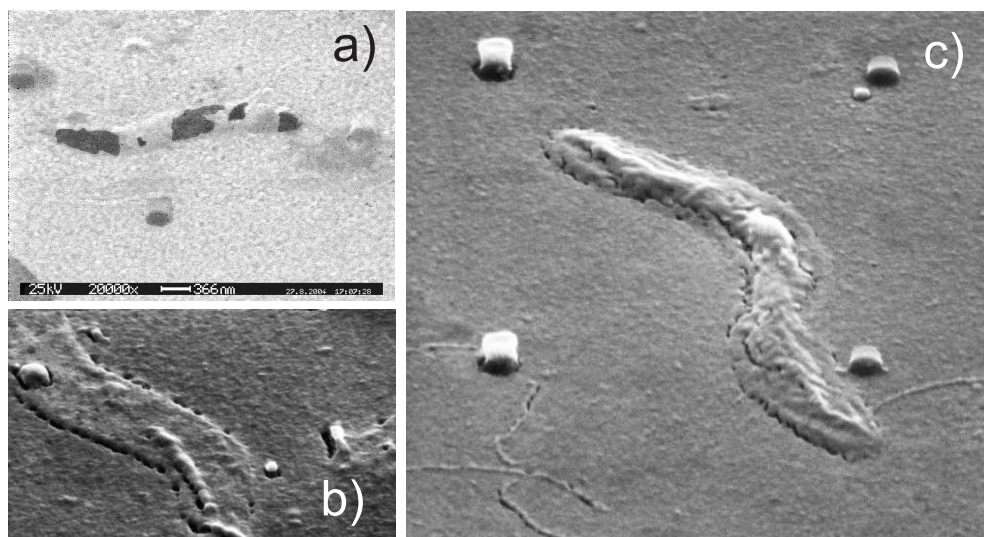




**Abbildung 4.24:** REM Bilder während des Ausmessprozesses: Links ein bei typischer Vergrößerung (ca. 8.400 fach) aufgenommenes Bild. Im rechten Bild ist eine Momentaufnahme während des Messprozesses gezeigt (gestrichelt dargestellte Linien tauchen bei der REM Darstellung nicht auf). Durch zwei Balkenvermessungen in der Horizontalen (Cursor Width) und in der Vertikalen (Cursor Height) kann die Koordinate des rechts im Bild befindlichen Positionierdots, relativ zum (markierten) Kettenende, bestimmt werden. Dies wird für die anderen Dots respektive wiederholt.

Ist das Ausmessen abgeschlossen, wird die Probe aus dem REM ausgebaut und die auf der Probe verbliebene Abscheidemaske (siehe 4.18) als Aufdampfmaske für die sogenannte Goldeinbettung verwendet. Mit der Goldeinbettung wird über den Mesakreuzungsflächen eine dünne Lage Gold (kleiner als 10 nm) thermisch in der Univex Aufdampfanlage aufgedampft. Diese **Goldeinbettung** soll dazu dienen, die abgeschiedenen und in ihren Positionen ausgemessenen Bakterien und Ketten, so zu fixieren, daß durch Folgeprozesse eventuell auftretende Positionsänderungen unterbleiben. Beispielsweise kann durch die im Anschluss auf die Probe aufgebrachte PMMA-Maske für das RIE-Ätzen (Einschränkungen) die Ketten in ihrer Position verändert werden. Je nach verwendeter Schichtdicke kommt es nicht zu einer vollständigen geschlossenen Goldschicht. Dies ist aber nicht zwingend erforderlich. Die Dicke der Goldeinbettung war auch dadurch begrenzt, die Ätzdauer im anschließenden RIE-Ätzprozess nicht zu lange ansetzen zu müssen, was den Lack unter starke Belastung gesetzt hätte. Typische Ergebnisse von Proben nach der Au-Einbettung sind in 4.18 b) und c) dargestellt. In der Abbildung 4.25 sind mehrere Bilder von in Gold eingebetteten

Proben im Detail gezeigt. Diese Goldeinbettung verhindert eine nachträgliche Untersuchung zur Lage und Form der Kette. Wie aus den Bildern aber ersichtlich, kann aber die grobe Lage der Bakterien bzw. Ketten abgeschätzt werden.

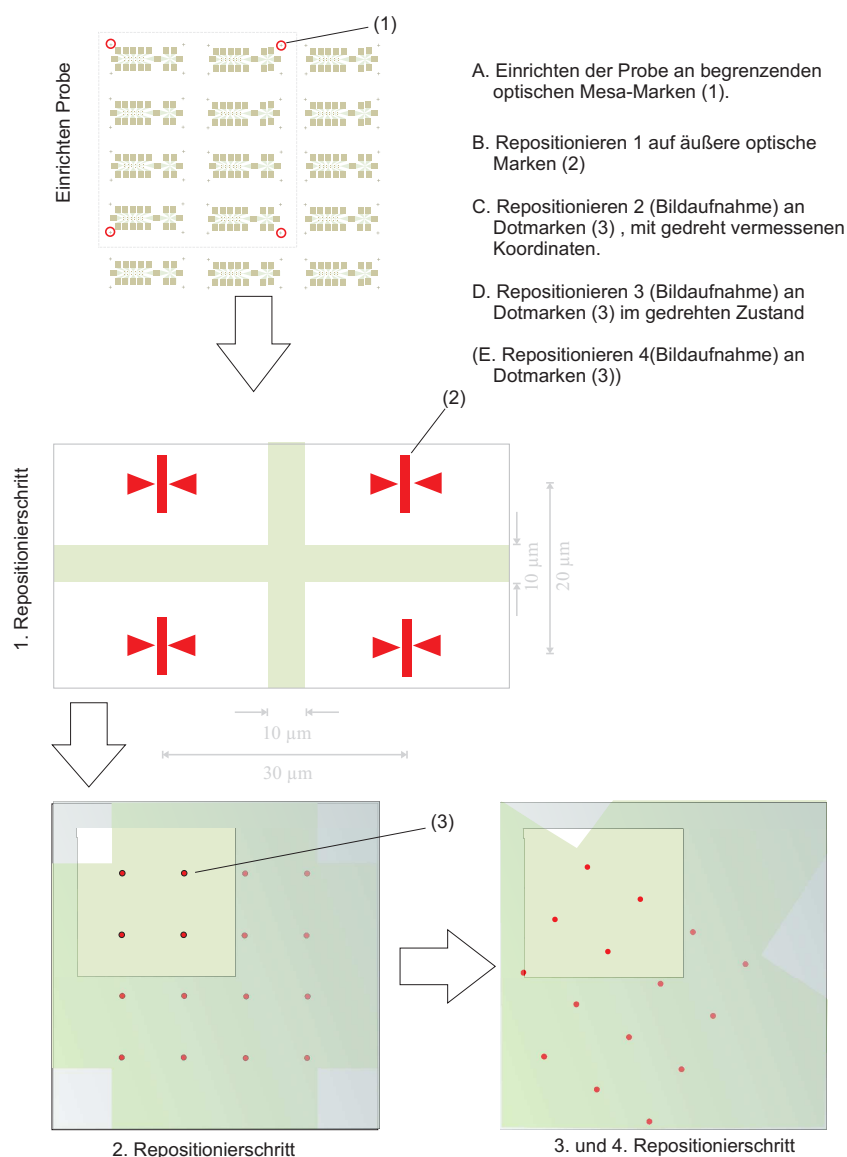


**Abbildung 4.25:** REM-Aufnahmen von in einer ca. 5 bis 10nm dünnen Goldschicht eingebetteten Bakterien. Die Goldschicht soll dazu dienen, Positionsänderungen nach dem Ausmessen durch weitere Folgeprozesse (insbesondere durch das folgende Belacken) zu verhindern. In Abbildung c) erkennt man auch filamentartige Strukturen im unteren Bildrand; diese könnten Flagellen der Bakterien sein.

#### 4.3.4 Der Repositioniervorgang und das Einschränken

Nach umfangreichen Versuchen mit verschiedenen Parameteränderungen, wie Belichtungsdauer und Strahldosis, wurde folgender, auf die hohen Ansprüche an die Repositionierung, ausgelegter Prozess entwickelt. Dieser war entscheidend für die gesamten Probenherstellung, denn nur eine exakt positionierte Kette ermöglicht auch eine Messung der magnetischen Eigenschaften. Deshalb wurde mit sehr vielen Vorversuchen (Dosistests, Maskenanpassungen etc.) diejenigen Parameter so gut es der Prozess zu ließ, ermittelt, um möglichst optimale Ergebnisse zu erzielen. Dies geschah in enger Zusammenarbeit und in Kombination mit der Entwicklung der neuen ESL-Steuerungssoftware Elitho<sup>20</sup>, für das neue Rasterelektronenmikroskop. Genaueres zu dem Programm ist den Arbeiten von

<sup>20</sup>Entwickelt am Lehrstuhl Prof. Weiss von Josef Biberger und Ralph Pulwey.



**Abbildung 4.26:** Übersicht über die einzelnen Schritte des Repositioniervorganges. Rot markiert sind die für den jeweiligen Repositionierschritt verwendeten Marken. Nach dem Einjustieren der Probe, je nach einzuschränkender Mesa, wird zunächst auf die optischen Marken positioniert und anschließend auf die jeweiligen Positionierdots des entsprechenden Feldes. Weitere Erläuterungen im Text.

Josef Biberger [113] und der Dokumentation zu entnehmen. Hier soll nur auf die für diese Arbeit relevante, grundlegende Vorgehensweise eingegangen werden. Wie bereits erwähnt konnten die beim Ausmessen ermittelten Koordinaten der Dots direkt für den Repositioniervorgang verwendet werden. Diese wurden je-

weils für das Repositionier- und Schreibfile von Elitho verwendet.

Zur Vorbereitung der Belichtung wurde wie folgt vorgegangen: Zuerst musste mit Hilfe der Elitho-Software ein File für die Belichtung konstruiert werden, daß für die Repositionierung die notwendigen Daten, wie das geometrische Aussehen der Belichtungsmaske, relative Lage zu anderen Masken, Koordinaten der Repositioniermarken, Belichtungs Dosen der Bildaufnahme usw. enthielt. Praktischerweise ist die Elitho-Steuer software so angelegt, daß die einzelnen Layer (d.h. Belichtungsstufen) der Probe zur Orientierung mitgeladen werden können. Als Belichtungsfile wird dann nur der entsprechende Layer, auch *Zusammenstellung* genannt, ausgewählt. Auf Details sei wieder auf die Hilfe und die Dokumentation von *elitho* hingewiesen.

Bevor das eigentliche Repositionieren stattfinden konnte, musste das REM eingestellt und einjustiert werden. D.h. es wurden grundlegende Einstellungen vorgenommen, wie die Justage der Working distance (Arbeitsabstand), Astigmatismus, Blende usw. Wichtig für die Belichtung war die Messung des Strahlstromes (*Current measurement*) mit Hilfe des Faraday cups, um den Belichtungsstrom abhängig vom Arbeitsabstand, Elitho zur Verfügung zu stellen<sup>21</sup>. Am Ende der Justage folgte die Fokussierung; dazu eignen sich die großen optischen Justierkreuze am Rand. Um die notwendige Genauigkeit beim Anfahren der jeweiligen Positionen auf der Probe zu gewährleisten, und um für Elitho die notwendigen Positionsdaten der Probe im REM zu liefern, musste ein *Proben-Adjustmentprozess* erfolgen. Mit diesem Schritt konnten im Anschluss Positionen auf der Probe mit Tischgenauigkeit von ca. 2  $\mu\text{m}$  angefahren werden. Die noch genauere Positionierung des Elektronenstrahls ohne drastische Vorbelichtung wird im Rahmen des sogenannten **Alignments (=Repositionierens)** vollzogen. Mit diesem exakten Alignment der Probe zum Belichtungsfeld ist man in der Lage, eine Position auf der Probe exakt zu zentrieren, ohne dass durch die notwendigen Belichtungsprozesse, der ESL-Lack zu sehr vorbelichtet wird. Besser gesagt kann zur exakten Bestimmung der Belichtungs Dosis, der Anteil der Vorbelichtung durch den Repositionierprozess mit eingerechnet werden. Dazu wurden Einzelbildaufnahmen in den jeweiligen Vergrößerungsstufen des Repositionierschrittes (siehe Abbildung 4.26) gemacht. Unter Berücksichtigung der Vorbelichtungs Dosen und entsprechenden Dosistests, konnten die optimalen Belichtungs Dosen und -zeiten für möglichst exakte Strukturen bestimmt werden. Es stellte sich heraus, daß insgesamt vier Repositionierschritte notwendig sind, um die geforderte Positioniergenauigkeit zu erreichen. Im Folgenden soll

---

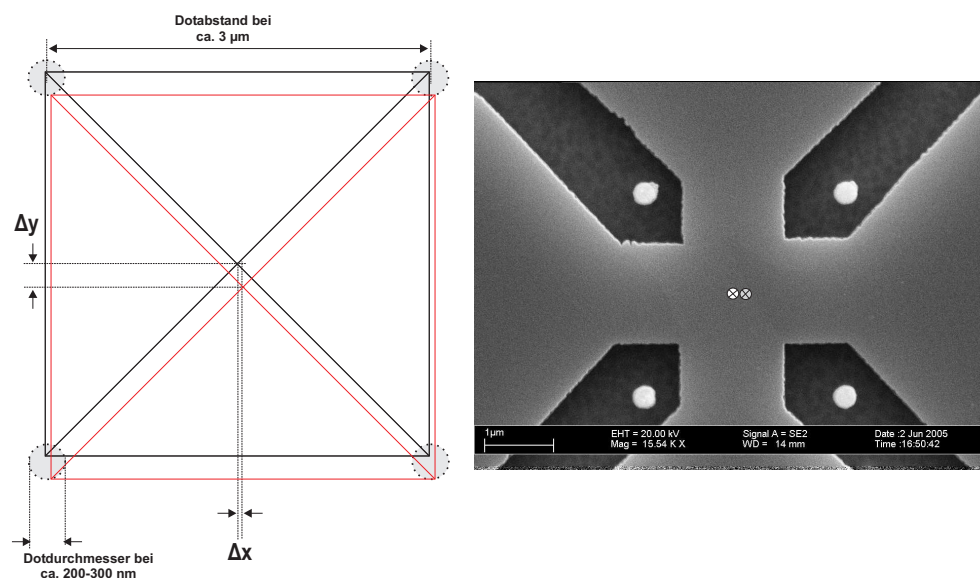
<sup>21</sup>Der gemessene Probenstrom konnte direkt in Elitho importiert werden und dient für alle Belichtungsschritte als Grundlage. Der Probenstrom blieb normalerweise nach der Justage für ausreichende Zeit konstant.

die Repositionierung im Überblick dargestellt werden (vergleiche Abbildung 4.26:

1. Schritt:  $50\mu\text{m}$  Bildausschnittsgröße, 512 pixel Auflösung und  $0.45\mu\text{C}$  Belichtungsdosis bei der Bildaufnahme, repositioniert wurde auf die 30 und 20  $\mu\text{m}$  Koordinaten (siehe Abbildung 4.26) oder alternativ auf die Ecken der Mesa.
2. Schritt:  $20\mu\text{m}$  Bildausschnittsgröße, 512 pixel Auflösung und  $6.0\mu\text{C}$  Belichtungsdosis bei der Bildaufnahme, repositioniert wurde auf 1.5 und 1.5 Dotskoordinaten.
3. Schritt:  $X_K\mu\text{m}$  Bildausschnittsgröße, 512 pixel Auflösung und  $9.0\mu\text{C}$  Belichtungsdosis bei der Bildaufnahme, repositioniert wurde auf Dots.
4. Schritt:  $X_K\mu\text{m}$  Bildausschnittsgröße, 512 pixel Auflösung und  $9.5\mu\text{C}$  Belichtungsdosis bei der Bildaufnahme, repositioniert wurde auf Dots.

Mit dem ersten Schritt wird über eine Übersichtsaufnahme die jeweilige Mesakreuzungsfläche soweit wie möglich mittig positioniert, um bei den späteren Aufnahmen bei höheren Vergrößerungen die jeweiligen Stellen so weit als möglich zu treffen. Als Repositioniermarken dienten die optischen Marken (Maltesermarken; siehe Abbildung 4.26). Beim nächsten Schritt konnte über die gesamte Mesakreuzungsfläche, das jeweilige Feld ausgewählt werden. Die letzten beiden Schritte verwendeten die, im verdrehten Zustand bestimmten Koordinaten, was dazu führte, daß die Bildaufnahme und damit die Belichtung, wie gewünscht, mit der Drehung der Windmill-Struktur erfolgte. Erreicht wird dies durch die sogenannte Rotation des Elektronenstrahles. D.h. die Probe selbst wird nicht verdreht. Der letzte Schritt ist notwendig um ein exaktes Treffen zu erreichen. Nach dem Belichten wird automatisch die Bildorientierung wieder zurückgestellt und die nächste zu belichtende Struktur angefahren. Durch die quadratische bzw. periodische Lage der Golddots (für den 3. und 4. Repositionierschritt) kann das Fehlen von Repositionierdots ausgeglichen werden, da man die Lage der fehlenden Dots durch die Periodizität visuell abschätzen kann.

*Kurzer Exkurs zur Probenverarbeitung:* Die Proben bestehen üblicherweise aus  $4 \times 4$  Mesastrukturen d.h. Multihallbarstrukturen (siehe Abbildung 4.14). Eine Multihallbar weist wiederum fünf einzelne Hallkreuze auf, ergänzt durch einen, teilweise mitstrukturierten AB-Teil. Die Proben wurden auf Grund des hohen Aufwandes pro Mesa, **spaltenweise** belichtet und bearbeitet. Die Proben wurden bis zur Fertigstellung der Mesa gemeinsam auf einer Probe prozessiert.



**Abbildung 4.27:** Skizze zur Genauigkeit des Repositionierschrittes. Links ist schematisch der Einfluss des Dotdurchmessers auf die Repositioniergenauigkeit verdeutlicht. Bedingt durch ihren strukturellen Durchmesser, kommt es beim Anklicken der Dots, während des Repositionierens im REM, unweigerlich zu Ungenauigkeiten. Diese liegen typischerweise zwischen 50 und 150 nm. In der rechten REM Aufnahme sind die Abweichungen des nominellen Mittelpunktes des Dotfeldes (grauer Kreuzpunkt) und des Kreuzmittelpunktes (weißer Kreuzpunkt) eingetragen.

Die weiteren Schritte wurden nur an Spalten durchgeführt, da der präparative Aufwand pro Mesa sehr hoch ist. Eine Randspalte wurde mit Abscheiden, Ausmessen, Goldeinbettung, Belichten der ESL-Einschränkungen und RIE-Ätzen komplett strukturiert und konnte abgespalten werden. Die übriggebliebenen zwei Spalten bzw. drei Spalten konnten mit den beschriebenen Prozessen auch nachträglich bearbeitet werden. An einzelnen Spalten oder gar Mesas wurde diese umfangreiche Probenpräparation nicht durchgeführt, da das Belacken kleinerer Proben kompliziert oder gar unmöglich war.

Das **Entwickeln** der im REM belichteten Probe erfolgte ausschließlich mit dem stabilen und zuverlässigen ETX-Prozess. Hierbei wird die Probe unabhängig von der Lackdicke in einer Mischung im Verhältnis 3 : 7 aus Ethoxy-Ethanol (Ethylenglycolmonoethylether) und Methanol 8 sek entwickelt und anschließend 10 sek in Methanol geschwenkt und schließlich in Propanol 30 sek fixiert. Die Belichtungszeiten in praktisch allen ESL-Prozessen, somit auch im Falle des

Schreibens der Dots und der Belichtung der Mesaabscheidemaske, sind auf diesen Entwicklungsschritt abgestimmt. Bei Verwendung anderer Entwicklerlösungen müssten sämtliche Belichtungszeiten und Dosen umgestellt werden.

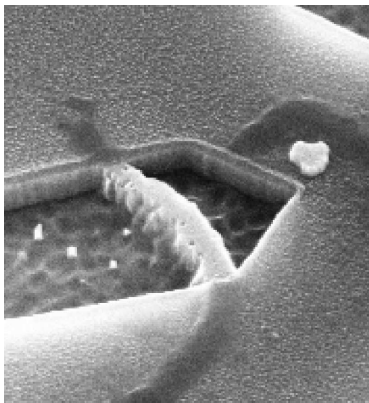
#### 4.3.5 Das RIE-Ätzen

Nach erfolgter Belichtung der Windmill-Strukturen und deren Entwicklung in ETX, konnten die Einschränkungen geätzt werden. Hierzu wurde ein RIE-Ätzprozess<sup>22</sup> verwendet und angepasst. Beim RIE-Ätzen handelt es sich um eine Trockenätzmethode (Dry etch). Hier wird in einem Plasma unterschiedlicher Gaszusammensetzung (niedrige Gaspartialdrücke), der Halbleiter sowohl durch eine physikalische, als auch durch eine chemische Komponente, abgetragen. Der Ätzprozess ist je nach Material, selektiver als Ion Beam Etching-Methoden (Beispiel CAIBE, Chemical Assisted Ion Beam Etching). Die Ätzrate hängt neben dem zu ätzenden Material, noch vom Gasdruck, Gasfluß und der kristallinen Struktur ab. Die Beschleunigung der Gasionen erfolgt im Reaktionsraum durch das Anlegen eines elektrischen Feldes, wobei die Probe auf einer Elektrode platziert wird (Probenteller).

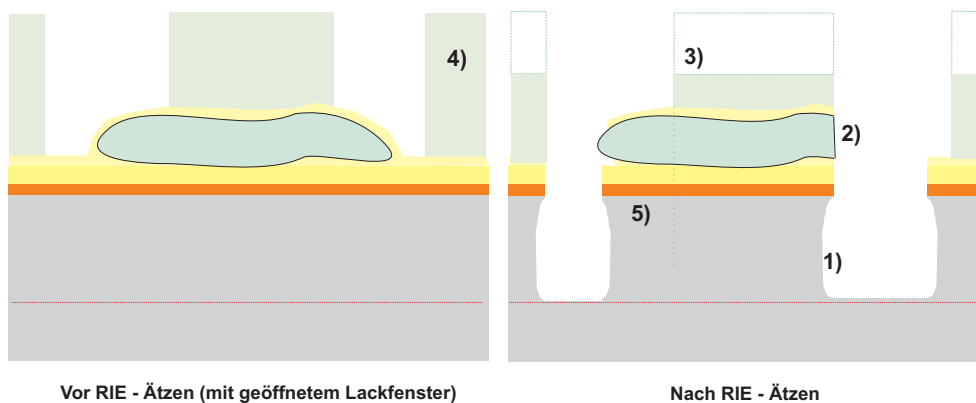
Dieser, auch bei der Prozessierung von Standard-Mikrohallbars verwendete Ätzprozess (siehe [46]), musste an die speziellen Verhältnisse angepasst werden. Während sonst blankes GaAs/AlGaAs geätzt werden muss, war es hier notwendig durch die Metallisierung, d.h. die Goldeinbettung und die Chrom-Gold-Schutzschicht, zu ätzen. Schließlich musste auch der Halbleiter abgetragen werden, um schließlich das 2DEG an den betreffenden Stellen sicher zu zerstören. Zusätzlich waren an bestimmten Stellen organischer Reste der Bakterien vorhanden, die ebenfalls durch den RIE-Ätzprozess überwunden werden mussten. Dies stellte erhöhte Anforderungen an die Stabilität des Lackes. Es wurde das erprobte zweilagige System PMMA-Lack, mit 950k 2% und darüber eine Lage mit PMMA 950k 4% verwendet. Der Lack wurde mit den üblichen Schleuderparameter aufgebracht<sup>23</sup>. Dieses Lacksystem bietet die Voraussetzungen zur hohen Empfindlichkeit für kleine Strukturen. Dennoch ist - wie bereits erwähnt - der Lack im Rahmen dieser Probenpräparation besonderen Belastungen ausgesetzt. Da der Prozess eine Mischung aus physikalischem und chemischen Beitrag ist, wird auch der Lack bei den hier notwendigen Ätzdauern sehr stark beansprucht und abgetragen. Die Ätzraten in Metallen sind deutlich geringer als bei GaAs bei den verwendeten Prozessparametern. Der Lack konnte

<sup>22</sup>RIE steht für Reactive Ion Etching.

<sup>23</sup>Details zu einzelnen verwendeten Parametern bei einzelnen Prozessen und zum Gesamtüberblick der Probenpräparation sei auf Anhang A verwiesen.

**Problematik:**

- Unterschiedliche Ätzraten für verschiedene Materialien / Isotropes Ätzen / Unterätzung (1)
- Unkalkulierbarer Einfluss der organischen Materie auf Prozess (2)
- Lackabtrag durch hohe Ätzrate (3)
- Lackdickenlimit / unterschiedliche Lackdicke wegen ESL-Feinstruktur (4)
- Maskierung durch Bakterien (5)
- ...



**Abbildung 4.28:** Darstellung zur Problematik beim RIE-Ätzen: In den Schemazeichnungen (unten) sind die geometrischen Verhältnisse vor und nach dem RIE-Ätzen veranschaulicht. Zu den stichpunktartig aufgeführten Punkten siehe Text. Die Problematik zur Maskierung durch die organischen Reste (Bakterien) wird durch die REM-Aufnahme links verdeutlicht. Durch die Maskierung wird das 2DEG darunter nicht zerstört und es bildet sich ein Kurzschluß.

durch den Ätzprozess so stark verändert werden, daß er nicht mehr von der Probe entfernt werden konnte. Die Wahl der Parameter wie Ätzrezept, verwendeter Lack und vor allem der Ätzdauer war dabei also entscheidend. Mit dem vorgestellten Prozess konnte nach sehr ausführlichen Vorversuchen schließlich die optimalen Parameter bestimmt werden. Die Grundziele waren:

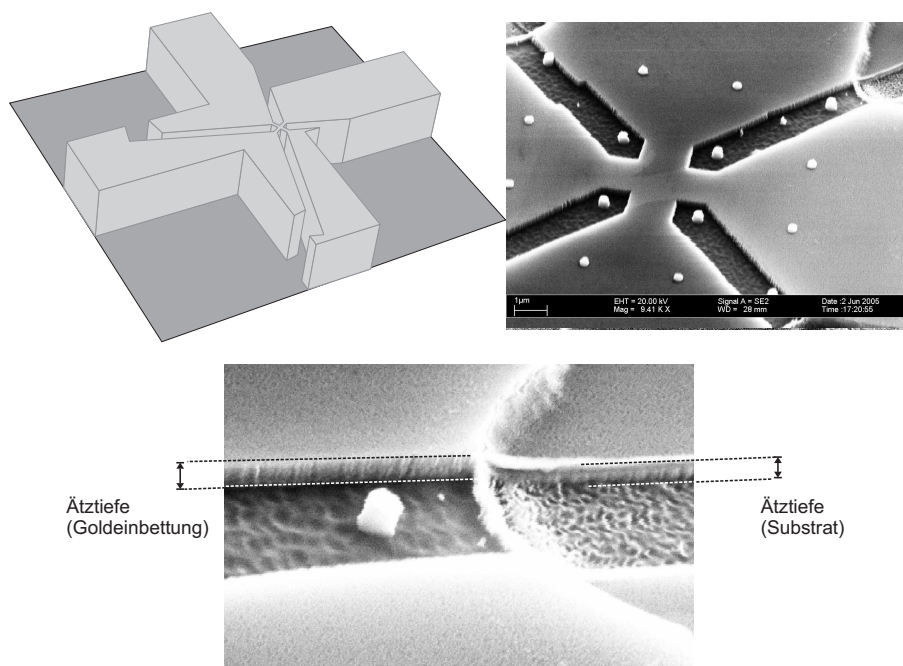
1. Die Ätzdauer und der Prozess musste so gestaltet sein, daß ein sicheres Abschnüren und Zerstören der betreffenden Bereiche des 2DEGs gewährleistet waren, d.h. daß tief genug sowohl durch die Metallisierung als auch im GaAs geätzt wurde.



2. Der Lack durfte nicht so stark in Anspruch genommen werden, daß er zum größten Teil durch den Ätzprozess entfernt oder auf der Probe festgebacken wurde und Rückstände hinterlies.

Folgende ermittelte Prozessparameter liefern in Bezug auf beide Aspekte, die zufriedenstellensten Ergebnisse und wurden letztendlich verwendet. Zu Beginn des Prozesses, bevor die eigentliche Probe eingebaut werden konnte, erfolgte eine Konditionierung der RIE-Kammer. Dies war immer dann notwendig, wenn zuvor ein anderer Prozess als der hier verwendete  $\text{SiCl}_4$ -Prozess gefahren wurde. Hierbei wird ein vollständiger  $\text{SiCl}_4$ -Prozess ohne Probe gefahren, um die jeweiligen Verunreinigungen in der Kammer und in den Zu- und Ableitungen zu entfernen. Im Anschluss konnte die Probe eingebaut werden. Dazu wurde die Probe über eine Glovebox<sup>24</sup> in die Probenkammer eingebracht. Nach der Evakuierung der Kammer auf einen nominellen Druck von etwa  $1.0 \cdot 10^{-5}$  mTorr, kann das bereits im Computer der Anlage abgelegte Rezept zum jeweiligen Prozess aufgerufen werden. Hier bildete ein  $\text{SiCl}_4$ -Prozess mit Chlor als reaktivem Gas die Grundlage. Dabei wurde ein nomineller  $\text{SiCl}_4$ -Gasfluß von 32 sccm (entspricht einem tatsächlichen von ca. 20 sccm) eingestellt werden. Der Druck lag während des Prozesses bei ca. 20 mTorr. Die Leistung betrug 100 Watt. Typische Ätzzeiten lagen zwischen 2 Minuten 45 Sekunden bis ca. 3 Minuten. Nach erfolgtem Ätzen, wurde die Probe aus der RIE-Kammer ausgebaut und anschließend der Lack in warmen Aceton, verbunden mit einer Standardreinigung (siehe Anhang A; ohne Ultraschall) entfernt. Das Ergebnis des Prozesses konnte vorab lichtmikroskopisch und detailliert im REM begutachtet werden (siehe Abbildungen 4.29 und 4.30). Aus diesen Aufnahmen konnten näherungsweise die Ätzraten bestimmt werden. Trotz aller Bemühungen kann es auf Grund der verschiedenen Einflüsse (siehe dazu Abbildung 4.28) zu Fehlprozessierungen kommen. Hauptschwierigkeit war zum einen die langsame Ätzrate im Metall (ca. 10nm pro min). Die ca. 20 bis 25nm dünne Metallisierungsschicht musste durch einen lange dauernden Ätzprozess durchdrungen werden. Das im Anschluss folgende Ätzen des GaAs war unproblematisch. Hier sind Ätzraten von 100 nm pro min erreichbar. Die dreiminütige Ätzdauer war schon das Maximum dafür, dass der Lack nicht unwiederbringlich entfernt wurde. Zusätzlich erschwert werden konnte die Ätzung durch organisches Restmaterial oder durch teilweise vollständig vorhandene Bakterien mit Zellwasser. Wie aus dem REM-Bild in Abbildung 4.28 hervorgeht, kommt es zu einer Maskierung durch die organische Materie, was bei ungünstiger Lage zu Kurzschlüssen führen kann. Problematisch war

<sup>24</sup> Alle Manipulationen in und an der RIE-Reaktorkammer finden in einer Glovebox, einer Plexiglasummantelung, statt. Dies soll das Eindringen von Feuchtigkeit und Schmutz verhindern.

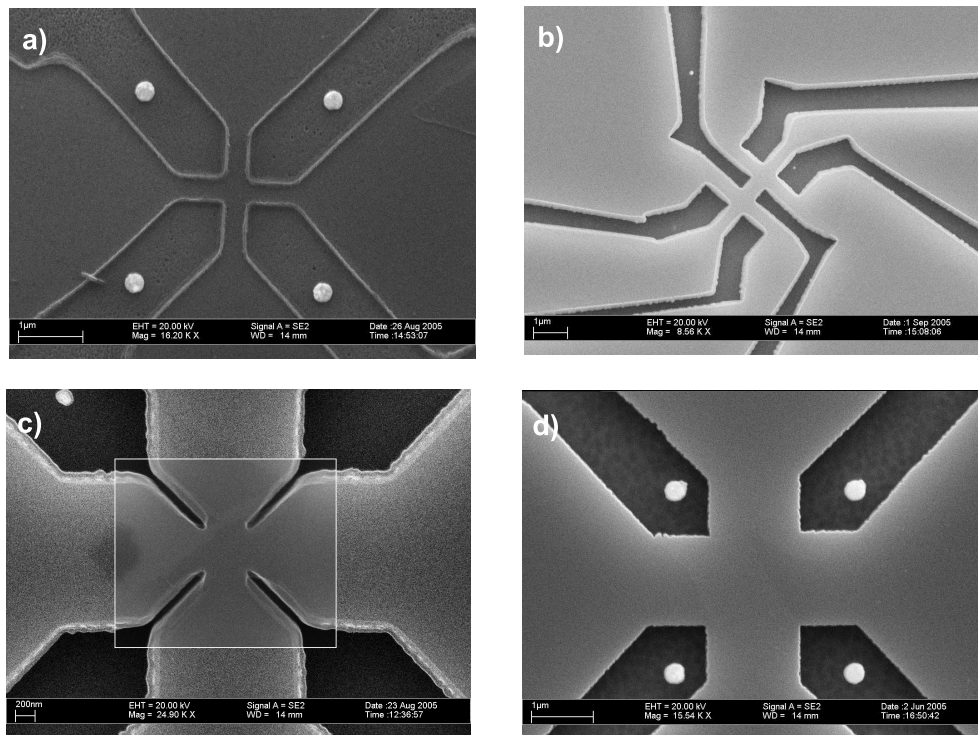


**Abbildung 4.29:** Übersicht zum RIE-Ätzen: Das obere linke Bild soll die geometrischen Verhältnisse einer eingeschränkten, schiefwinkligen Hallbar verdeutlichen. Oberes rechtes Bild zeigt eine REM-Aufnahme in Übersicht, einer mit dem beschriebenen Prozess geätzten Hallbar; man erkennt, daß die Golddots kaum angegriffen werden. Zum Abschätzen der Ätzraten können die Ätzkanten nach dem RIE-Ätzen im REM (gekippten Modus; 45° Tilt) vermessen werden. Das Ausmessen in diesem Fall (Dummyprobe) ergab eine Ätztiefe (nur GaAs) von ca. 200 nm.

auch, daß die notwendigen Dosistests zur Bestimmung der Belichtungsdosis für die Elektronenstrahlolithografie auf Dummy-Proben durchgeführt werden mussten. Der Einfluss der inhomogenen Probenstruktur, wie z.B. Erhebungen durch abgeschiedene Bakterien, ungleichmäßige Dicke der Metallisierung, unterschiedliche Lackdicke etc., machte die Ergebnisse der Dosistests deutlich schwerer auf echte Proben übertragbar, als es bei der üblichen Prozessierung der Fall ist.

## 4.4 Zusammenfassung der Probenpräparation

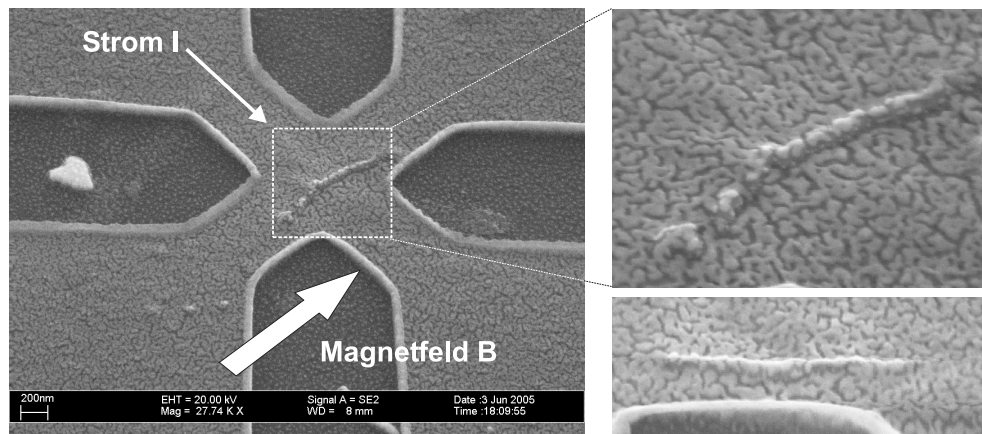
Die bisherige, bewußt ausführlich gewählte Darstellung der Probenpräparation sollte verdeutlichen, daß im Rahmen dieser Arbeit von herkömmlichen Wegen bei der Prozessierung Abstand genommen werden musste. Vielmehr mussten



**Abbildung 4.30:** Die REM-Aufnahmen zeigen Beispiele, verschiedener Dosis-tests, nach dem RIE-Ätzen. Neben Flächeneinschränkungen a) und d) wurden auch Doppelkreuze b) und Linieneinschränkungen c) geätzt und getestet. Die Doppelkreuze wurden durch individuell angepasste ESL-Files geschrieben. Hier war der Einfluss der verschiedenen erwähnten Aspekte noch viel drastischer, so daß von Doppelkreuzen im Rahmen dieser Arbeit Abstand genommen wurde. In Bild a) erkennt man die trotz angepasster Parameter dennoch erhaltene Rundung der Ecken bei kleinen Flächeneinschränkungen.

neue, z.T. im Rahmen der Prozessierung von Halbleiternano- und Mikrostrukturen unübliche Methoden angewandt werden. Ergebnis war ein Prozess, der an die verschiedenen Aspekte angepasst war und teilweise einen Kompromiss für die verschiedenen gegensätzlichen Aspekte (hohe Sensorauflösung - kleine Strukturen, genaue Positionierung der Magnetitketten usw.) darstellte.

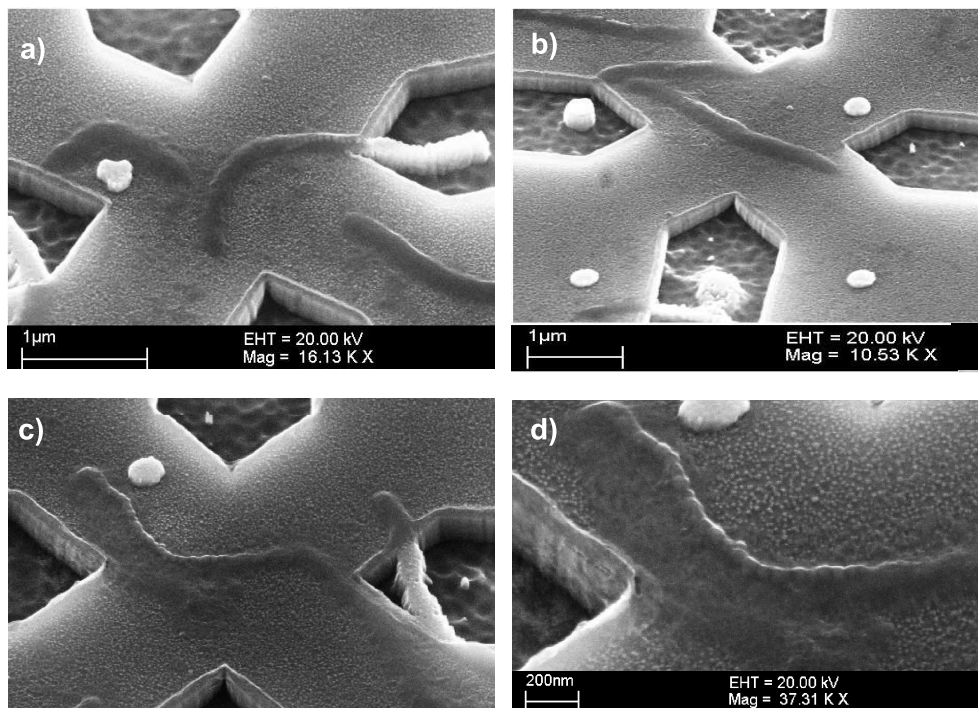
Als Ergebnis des Gesamtprozesses konnten Proben hergestellt werden, die bei Helium-Temperaturen in Bad-Kryostaten vermessen werden konnten (siehe Kapitel 7). Obgleich dies erst möglich war, nachdem die abschliessenden präparativen Arbeitsschritte vollzogen wurden: die Proben mussten vereinzelt werden, in sogenannte Chipcarriergehäuse eingeklebt und Ultraschall gebondet werden (Näheres dazu in Anhang A). Beispielhafte Ergebnisse von auf mikrostrukturierten



**Abbildung 4.31:** REM-Aufnahmen einer eingebetteten Magnetosomenkette (rechts im Ausschnitt vergrößert), auf einer eingeschränkten Hallbar. Man erkennt die ca. 500 nm lange Kette unter der hier 8 nm dicken Goldeinbettung. Diese erscheint in gemusterter Textur, da die Bedeckung der Oberfläche bei diesen Dicken nicht 100 % beträgt. Strompfad und mögliche Orientierung eines angelegten äußeren magnetischen Feldes  $B$  in der Ebene (inplane) sind im linken Bild angedeutet. Die Hallspannungsabgriffe sind senkrecht zum Strompfad.

rierten Hallbars abgeschiedenen Magnetosomenketten von magnetischen Bakterien, sind in den Abbildungen 4.31, 4.32 und 4.33 gezeigt. Abbildung 4.31 gibt die tatsächlichen Verhältnisse der Messproben wieder. Bei den Proben in den Abbildungen 4.32 und 4.33 wurde auf die Goldeinbettung verzichtet, um einen besseren bildlichen Eindruck der abgeschiedenen Magnetosomenketten auf einer mikrostrukturierten Hallbar zu vermitteln. Trotz verschiedener Restriktionen liefert die beschriebene Methodik, eine Positionierung der Ketten mit einer Genauigkeit unterhalb 50nm. Gleichzeitig konnten die Ketten durch den Prozess in den meisten Fällen intakt auf die Hallbars abgeschieden werden. Zusammenfassend konnten folgende Aspekte durch den entwickelten und angepassten Präparationsprozess gelöst werden:

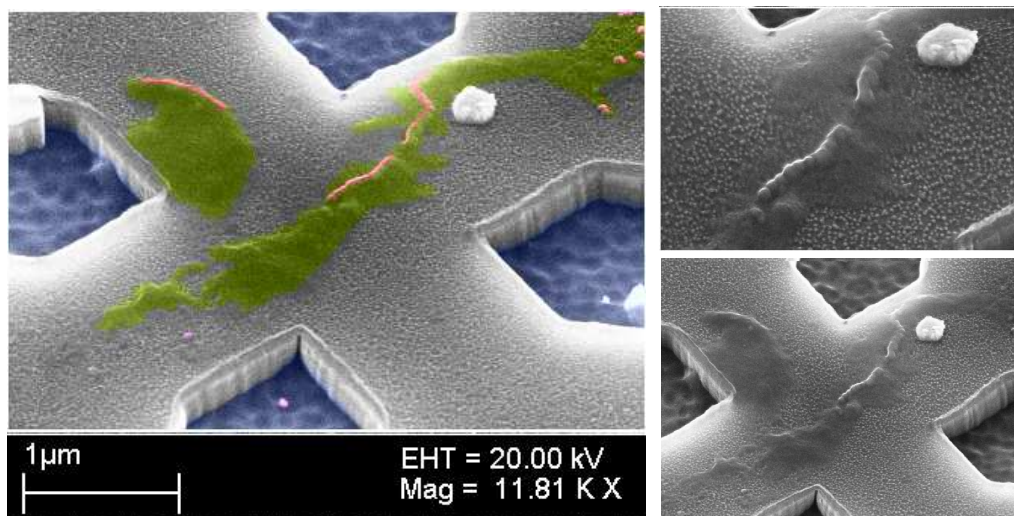
- Durch die Passivierung der Oberfläche konnte eine Biokompatibilität der GaAs-Hallsensorstruktur gegenüber den biologischen, in einem Elektrolyten (Medium) dargebotenen Proben gewährleistet werden. Die Passivierung und Funktionalisierung der Oberfläche ist an die jeweiligen Verhältnisse anpassbar.
- Die Positionierung der Mikromagnete, d.h. der Magnetosomenketten, mit typischen Dimensionen von 50nm Breite und ca. 800nm in der Länge, wurde mit ausreichender Genauigkeit von kleiner gleich 50nm erreicht.



**Abbildung 4.32:** REM Aufnahmen als Ergebnis von, nicht in Gold eingebetteten Magnetosomenketten auf mikrostrukturierten Hallstrukturen: In den Bildern a) und b) sind komplette Bakterien abgeschieden, die Ketten sind unter der organischen Hülle schwerer auszumachen (beide Bakterien enthalten Ketten). Hier wurde keine enzymatische Lyse auf der Probe unternommen. Die Bilder c) und d) zeigen Proben von, auf der Hallbar enzymatisch aufgebrochenen Bakterien. Das Bakterium hat deutlich an Form und Größe verloren und ist nur noch in Resten erkennbar. Die Kette liegt frei, mit restlichen, zellularen Verunreinigungen.

- Die beschriebene Methode liefert, trotz vielseitiger Fehlerquellen, ausreichend viele messbare Proben.
- Die Methode ermöglicht die gezielte Vorabauswahl, von für die Messung interessanten Ketten. Es ist denkbar, diese Methode auf beliebige, nur in Lösung vorkommende Magneten anzuwenden.

In Abbildung 4.31 ist die tatsächliche Erscheinungsform einer zu vermessenden Probe wiedergegeben. Hier erkennt man die abgeschiedene Kette als Erhebung. Die einzelnen Magnetosomen der Kette können unter der Goldeinbettung nicht mehr aufgelöst werden. Auf diesem REM-Bild ist auch schematisch das Sensorprinzip mit Andeutung der Stromrichtung und einem in diesem Fall inplane,



**Abbildung 4.33:** Als weiteres Beispiel eine durch Falschfarben kontrastverbesserte Aufnahme eines mikrostrukturierten Hallkreuzes mit abgeschiedenem Bakterium. In den rechten Bilder sind die Originalaufnahme und eine Vergrößerung im Bereich der Magnetosomenkette gezeigt.

entlang der Kettenrichtung angelegten äußeren Feldes gezeigt. An diesen Aufnahmen wird auch deutlich, daß eine Bildaufnahme der Magnetosomenketten vorab notwendig ist, um später eine Vorstellung zur Lage, Form und Größe der auszumessenden Kette zu erhalten. Nachträglich lassen sich diese Eigenschaften nur bedingt aus REM-Aufnahmen herauslesen (siehe Kapitel 7).

Die weiteren Bilder 4.32 und 4.33, vermitteln einen anschaulicheren Eindruck der Verhältnisse abgeschiedener Ketten auf einem Hallkreuz, da auf die Gold-einbettung verzichtet wurde. An Bild 4.32 a) wird deutlich, daß auch die Richtung und Lage der Kette nicht entlang der Strom- bzw. Hallspannungspfade gelegen sein muss. Je nach Verhältnissen auf der Mesa (Lage der Ketten und Bakterien zu den Einschränkungen), mussten teilweise auch solche Konfigurationen gewählt werden. Die organischen Reste können durch die Waschprozeduren und durch einen eventuell durchgeführten Lyseprozess (siehe Kapitel 3), teilweise bzw. komplett entfernt werden. Die Bilder sollen auch einen Eindruck zu den Möglichkeiten der beschriebenen Methode vermitteln, einzelne Magnetosomenketten als magnetische Strukturen auf einer mikrostrukturierten Hallbar zu positionieren.

Um dies noch etwas klarer darzustellen bietet sich die *Falschfarbendarstellung* an; im linken Bild von Abbildung 4.33 wurde mit Hilfe eines Grafikprogramms die verschiedenen Teile der Probe durch Verwendung anderer Farben heraus-

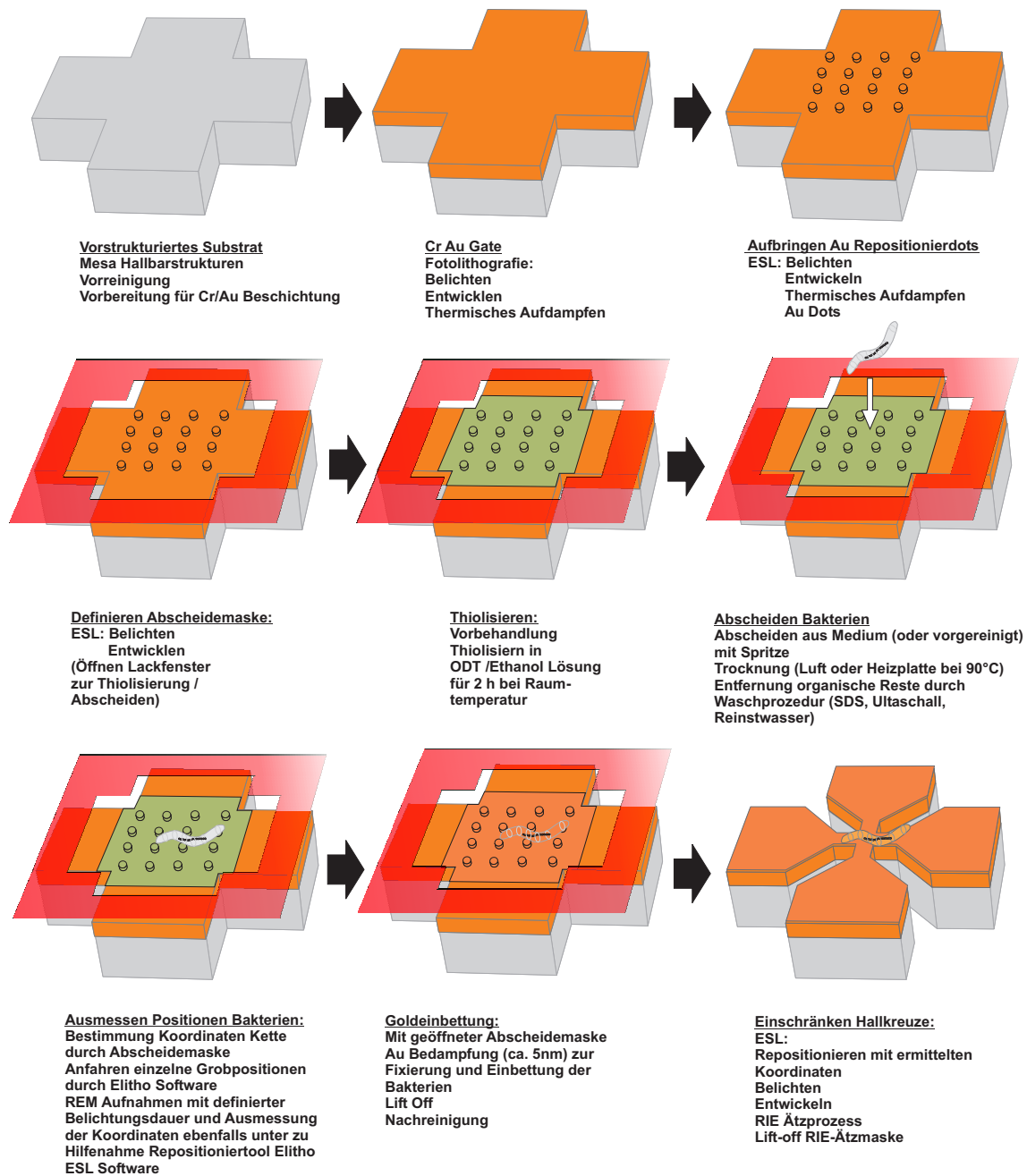


gestellt. Dabei wurde das Hallkreuz (Halbleiter) grau belassen; die organischen Überreste des enzymatisch lysierten Bakteriums wurden grün markiert und zur Erhöhung des Kontrastes, die Magnetosomen hellrot dargestellt. Tiefer gelegene, geätzte Bereiche sind bläulich gefärbt.

Zusammenfassend soll an der Abbildung 4.34 der Probenpräparationsprozess ausgehend von einer vorpräparierten Mesastruktur bis hin zu fertig bondbaren Proben in der Übersicht beschrieben werden. Ausgangsmaterial sind - wie erwähnt - mit einer Mesa (Multihallbargeometrie) und Kontakten versehene Proben (siehe [46] und Anhang A). Es folgen nun folgende Einzelschritte:

- **Vorreinigung** der Mesastruktur durch Standardreinigung,
- **Cr-Au-Gate**: Fotolithografie, Thermisches Aufdampfen des Cr-Au Gates,
- **ESL-Prozess 1**: ESL-Belichtung Dotmarken und thermisches Aufdampfen der Repositionier - Dots aus Gold,
- **ESL-Prozess 2**: ESL-Belichtung zum Definieren der Abscheidemaske (PMMA-Lackmaske),
- **Passivierung und Funktionalisierung der Oberfläche**: Thiolisierung der Gold-Oberfläche (maskiert, mit PMMA-Lackmaske / Abscheidemaske),
- **Abscheiden der Bakterien** (maskiert, mit PMMA-Lackmaske / Abscheidemaske),
- **Ausmessen der Kettenposition**: Ermittlung der Repositionierdaten und Bestimmung der Ketteneigenschaften im REM,
- **Gold-Einbettung**: Thermisches Aufdampfen der Gold-Einbettung mit Maskierung durch die Abscheidemaske,
- **ESL-Prozess 3**: Einschränken der Mesastruktur, durch RIE-Ätzen, unter zur-Hilfenahme der, durch den Ausmessprozess bestimmten Repositionierdaten (Kettenlage relativ zu Positionierdots).

Eine detailliertere Übersicht zu den einzelnen Prozessschritten findet sich in Anhang A.



**Abbildung 4.34:** Schematische Übersicht zu den einzelnen Schritten des Gesamtprozesses.



## Kapitel 5

# Simulationsmethoden und theoretische Ergebnisse

Um die Messergebnisse und auch die Messstrategie richtig abschätzen zu können, stellte es sich als gewinnbringend heraus, die am Lehrstuhl etablierten Methoden zur Simulation von mikromagnetischen Strukturen auch auf die Magnetosomenketten anzuwenden. Darüber hinaus wurde versucht, eine *Visualisierung* (zur Abbildung von Streufeldern und Felddichten) der Verhältnisse beim komplexen Magnetisierungsverhalten der Magnetosomenketten zu erhalten. Daraus sollten Rückschlüsse auf die Messungen und den Messaufbau (Magnetfeldstärke und Richtung) gezogen werden können. Die Interpretation der gemessenen Hysteresekurven stellt grundsätzlich - wie bei allen nicht abbildenden Messmethoden - eine gewisse Herausforderung dar. Mit magnetischen Simulationen können diese Interpretationen erleichtert, z.T. auch erst ermöglicht werden. Darüber hinaus helfen Simulationen ein ganzheitliches Bild der physikalischen Beziehungen und Verhältnisse zu erhalten. Man erlangt dadurch die Möglichkeit, Aussagen über den Grundzustand, aber auch über dynamische magnetische Prozesse, wie das Umschalten zwischen zwei Gleichgewichtszuständen in unterschiedlichsten Konfigurationen von Mikro- und Nanoteilchen, treffen zu können. Einflüsse durch Parameter, die in den realen physikalischen Verhältnissen nur schwer oder gar nicht variierbar sind, können in Simulationen leichter ermittelt werden. Der ergänzende Vergleich von gemessenen mit simulierten Hysteresekurven ermöglicht wichtige Rückschlüsse auf das magnetische Verhalten von Magnetosomenketten.

Im Folgenden soll nur grob auf die Funktionsweise und Grundlage der Simulationsmethoden eingegangen werden. Details finden sich in der angegebenen Literatur.

## 5.1 Simulationen mit LLG

In diesem Teilkapitel<sup>1</sup> soll auf die Simulationen, die mit dem Simulationsprogramm *LLG Micromagnetics Simulator* durchgeführt wurden, eingegangen werden. Mit diesem Programm, daß vielfache Anwendung in der Simulation zur Bestimmung der mikromagnetischen Eigenschaften von Mikro- und Nanoteilchen findet, können verschiedene Magnetisierungskonfigurationen unter Berücksichtigung verschiedener Parameter berechnet werden. Eine Vorhersage und Berechnung der betreffenden Hysteresekurven ist ebenfalls möglich. Ein Vergleich von gemessenen und simulierten Ergebnissen ermöglicht vielfach wichtige Rückschlüsse auf das magnetische Verhalten von Mikromagneten. Ziel mikromagnetischer Simulationen ist die Ermittlung der Magnetisierungskonfiguration  $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$ , wobei der Betrag der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  im Inneren des (ferro-)magnetischen Körpers als konstant angenommen wird. Dazu wird das gesamte Volumen des magnetischen Probenkörpers in ein dreidimensionales Gitter aus identischen Quadern des Volumens

$$V_{Zelle} = \Delta x \Delta y \Delta z, \quad (5.1)$$

eingeteilt. Es wird in der Regel  $\Delta x = \Delta y = \Delta z$  gewählt, da ansonsten dem System eine leichte magnetische Formanisotropie aufgeprägt wird. Zur Wahl der Größe für das Volumen sollte beachtet werden, die Austauschlänge nicht zu unterschreiten. Das bedeutet, daß innerhalb der Zelle die Magnetisierung als homogen angenommen werden kann, da die Austauschwechselwirkung auf der Skala von  $l_{ex}$  dominiert. Damit kann man jede dieser Zellen mit einem Einheitsvektor  $\mathbf{m}^i$  repräsentieren, der das Element des Magnetisierungsvektorfeldes  $\mathbf{m}(\mathbf{r}, t)$  im Zentrum der Zelle  $i$  darstellt. Zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung der Magnetisierungskonfiguration in einem ferromagnetischen Körper, wird die *Landau-Lifshitz-Gilbert-Gleichung* (LLG Gleichung)<sup>2</sup> verwendet:

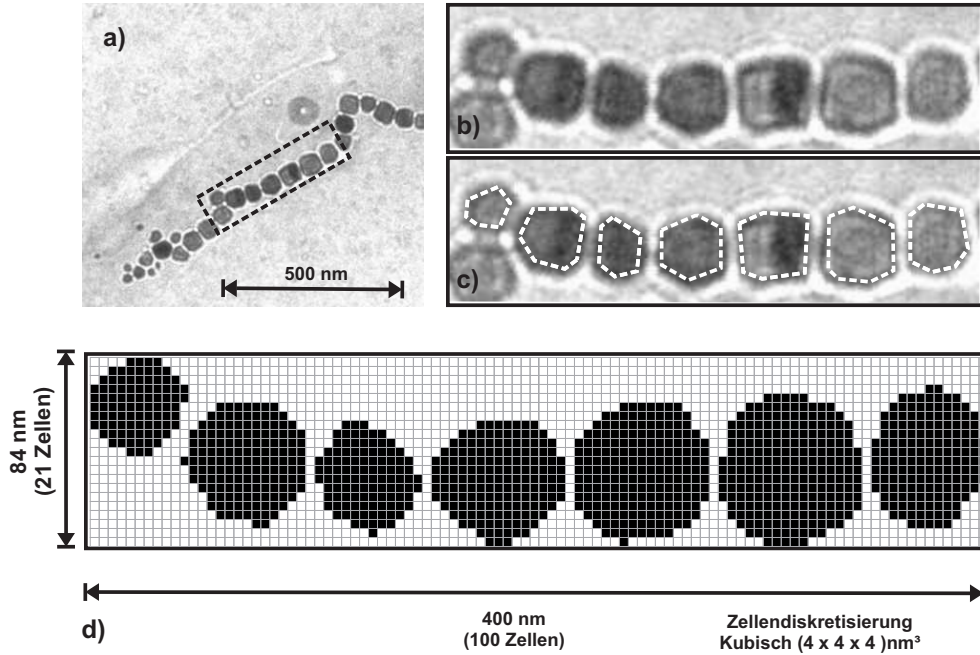
$$\left( \frac{\partial \mathbf{m}^i}{\partial t} \right) = - \left( \frac{|\gamma|}{1 + \alpha^2} \right) \mathbf{m}^i \times \mathbf{H}_{ef}^i - \frac{|\gamma| \alpha}{1 + \alpha^2} \mathbf{m}^i \times (\mathbf{m}^i \times \mathbf{H}_{ef}^i) \quad (5.2)$$

Hier bezeichnet  $\mathbf{H}_{ef}^i$  das effektive Feld am Ort des Vektors  $\mathbf{m}^i$ . Streng genommen handelt es sich um eine magnetische Flussdichte mit der Einheit  $\frac{Vs}{m^2}$  und wird durch Bildung der (negative) partielle Ableitung der gesamten freien Ener-

<sup>1</sup>Die hier angeführte Beschreibung ist eng an diejenigen in [46] angelehnt. Grundlegende Aspekte sind auch der Bedienungsanleitung [114] zu entnehmen.

<sup>2</sup>Zur Herleitung der Gleichung siehe beispielsweise [115].

gie <sup>3</sup> nach dem magnetischen Moment  $\mu^i$  berechnet. Dieses effektive Feld setzt sich aus dem tatsächlichen externen Feld und dem Streufeld zusammen. Zur genaueren Erläuterung zu den einzelnen Termen und Beiträgen in der Gleichung wird auf [46] verwiesen. Der erste Term auf der rechten Seite in obiger Gleichung



**Abbildung 5.1:** Schritte zur dreidimensionalen LLG Maske: In Bild a) ist die als Grundlage für die Diskretisierung verwendete TEM-Aufnahme der Magnetosomenkette gezeigt. Die daraus geschlossene Lage der Kristallflächen der Magnetosomen wurde wie in Bild c) angegeben, abgeschätzt und in eine Diskretisierung in Form eines Bitmap Bildes wie in d) umgesetzt. Die Diskretisierung erfolgte in kubische Zellen mit einer Kantenlänge von 4 nm. Das Probenvolumen betrug insgesamt 84 nm (21 Zellen) × 84 nm (21 Zellen) × 400 nm (100 Zellen).

drückt die Präzessionsbewegung des Vektors  $\mathbf{m}^i$  um die Richtung des effektiven Feldes aus. Dabei ist  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis (normalerweise mit dem Wert des freien Elektronenspins; Lande-Faktor  $g$  für ferromagnetische Materialien als 2 angenommen) und ergibt [46]:

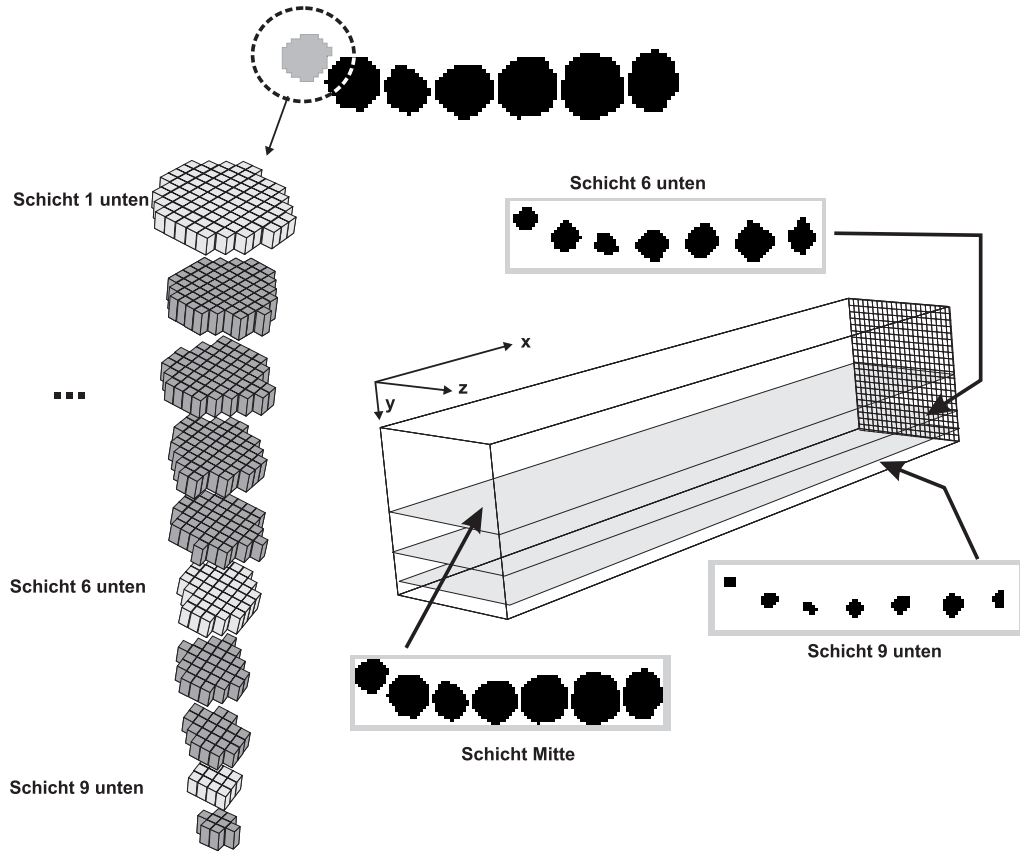
$$|\gamma| = g \frac{|e|}{2m} \approx \frac{|e|}{m} = 17,6 \cdot 10^{10} \frac{m^2}{Vs^2}. \quad (5.3)$$

Der zweite Term repräsentiert die Dämpfung (Dämpfungskonstante  $\alpha$ ). Für

<sup>3</sup>Diese setzt sich im wesentlichen aus der Summe aus Austausch-, Streufeld- und Zeemannenergie zusammen.

die Simulation einer Magnetosomenkette, wurde der Ausschnitt einer TEM-Aufnahme herangezogen siehe Abbildung 5.1, um eine möglichst wirklichkeitsnahe Übertragung der äußeren Form (Kristallstruktur) zu gewährleisten. Um das Ummagnetisierungsverhalten der Kette genau beschreiben zu können, ist die Betrachtung der dreidimensionalen Gestalt der einzelnen Magnetosomen notwendig. Aus diesem Grund musste eine dreidimensionale Maske für LLG erzeugt werden. Dazu wurde wie folgt vorgegangen: Die aus der TEM-Aufnahme rekonstruierten Verläufe der Kristallflächen, lieferten die erste Schicht zum Aufbau der dreidimensionalen Maske. Dies wurde gleichzeitig als Mittelebene definiert und die Konturen als Bitmap nachgezeichnet. Die zwanzig einzelnen Schichten für die 3D-Maske (inklusive Mittelebene 21 Schichten), symmetrisch darüber und darunter, wurden aus diesem Bitmap durch sukzessives Entfernen einzelner Bildpunkte (Pixel) erzeugt (siehe Abbildung 5.2). Mit diesem Vorgehen konnte nur grob die dreidimensionale Struktur der Magnetosomen nachempfunden werden. Die daraus erhaltene Positivmaske wurde schließlich invertiert und alle einzelnen zweidimensionalen Bitmap-Einzelmasken zu einer dreidimensionalen Maske zusammengeführt. Veranschaulicht wird dieses Vorgehen in der Abbildung 5.2. Drei Schichten, der insgesamt 21 Schichten (Layer), die für den Gesamtaufbau der 3D-Maske notwendig sind, wurden exemplarisch eingezeichnet. Im linken Teil von Abbildung 5.2 ist eine dreidimensionale Darstellung der unteren 10 Layer der Maske eines Magnetosoms dargestellt. Analog ist die Schichtabfolge der oberen 10 Layer, symmetrisch zur Schicht in der Mitte, zu ergänzen. Diese 3D-Maske diente schließlich als Grundlage für die Simulationen mit dem Programm *LLG Micromagnetics Simulator*. Die Dimension einer einzelnen kubischen Zelle beträgt 4 nm (Kantenlänge). Die Diskretisierung des Simulationsvolumens wird durch 21 Zellen (Höhe)  $\times$  21 Zellen (Breite)  $\times$  100 Zellen (Länge) beschrieben. Damit beträgt das Simulationsvolumen in Zellen  $21 \times 21 \times 100 = 44.100$  Zellen. Als weitere Parameter für die Simulation in LLG wurden gesetzt:

- Für die Sättigungsmagnetisierung von Magnetit wurde  $M_S = 480 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$  gesetzt [116].
- Unter Einbeziehung der kubischen Anisotropie, wurde entlang der x-Achse (Längsachse des Probenvolumens siehe Abbildung 5.2) die leichte Achse gesetzt. Dies entspricht der Kettenachse.
- Für  $K_C$  wurde  $K_C = 13.500 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$  angenommen.
- Als Anfangsbedingung bzw. Startvektorfeld  $\mathbf{m}(r, t_0)$  wurde eine homogene Magnetisierung entlang der x-Achse gesetzt.



**Abbildung 5.2:** Schema zum Aufbau der 3D-Maske für die Simulation in LLG: aus der 2D-Maske, rekonstruiert aus der TEM-Aufnahme, werden sukzessive die einzelnen Schichten der 3D-Maske aufgebaut. Links sind schematisch für das Magnetosom ganz links (grau unterlegt in Zeichnung oben) die einzelnen Layerbeiträge (nur Schicht 1 bis 10 der unteren Ebene) veranschaulicht.

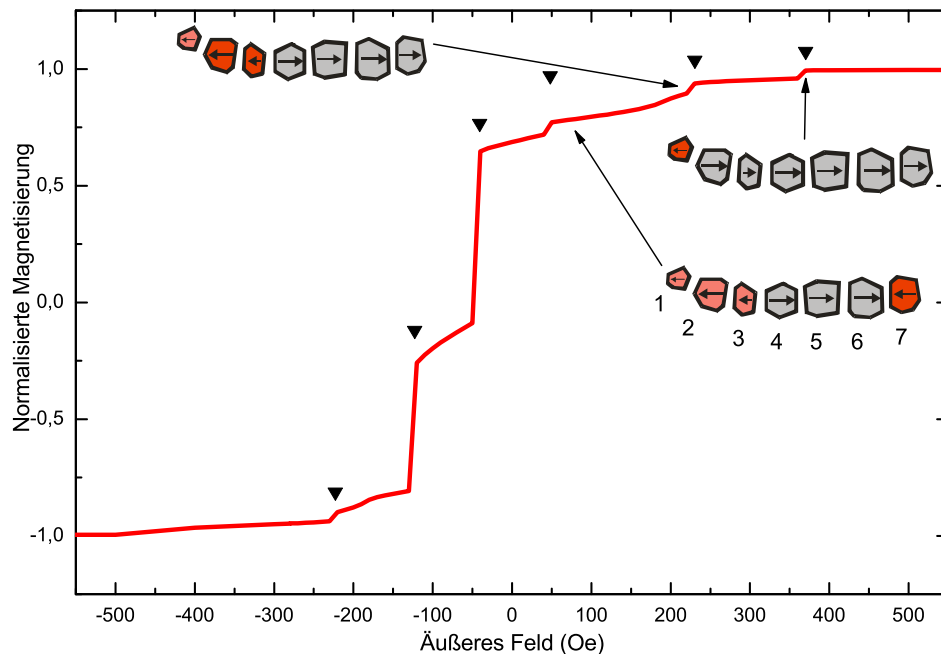
- Die Austauschlänge wurde nach

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{A}{kd}} \quad (5.4)$$

berechnet, wobei  $A = 1.32 \mu\text{erg}/\text{cm}$  die Austauschkonstante für Magnetit ist. Für Magnetit berechnet sich, mit  $kd = \frac{J_S^2}{2\mu_0}$  in SI-Einheiten bzw.  $kd = 2\pi M_S$  in cgs-Einheiten, die Austauschlänge von Magnetit zu

$$l_{ex}^{SI} = 9,55 \text{ nm}. \quad (5.5)$$

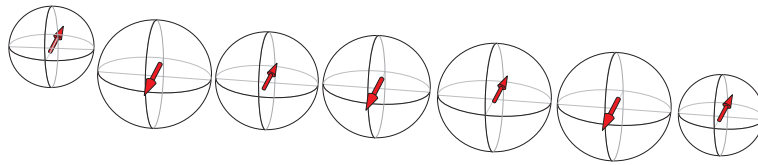
Das Programm LLG berechnet mit der LLG-Gleichung daraus die zeitliche Entwicklung der Magnetisierung bzw. des magnetischen Grundzustandes. Zur



**Abbildung 5.3:** Mit LLG ermittelte Hysterese (hier nur ein Ast dargestellt) einer Magnetosomenkette mit sieben Magnetosomen. Gekennzeichnet sind die verschiedenen Sprünge und die, aus der Darstellung von LLG ermittelten, Magnetisierungskonfigurationen der Kette. Dunkelrot jeweils die schaltenden Magnetosomen. Das Schalten der Kette beginnt bei einem Wert von ca. 370 Oe und ist bei -500 Oe abgeschlossen.

Berechnung quasistatischer Hysteresekurven wird eine definierte Folge von Magnetfeldern  $H$  sukzessive abgearbeitet. Sobald das Abbruchkriterium für ein bestimmtes Magnetfeld erreicht wird, folgt die Berechnung des nächsten Wertes, und die Prozedur zur Energieminimierung beginnt von Neuem.

Das Ergebnis der Simulation ist in Abbildung 5.3 gezeigt. Es ergibt sich bei einem einfachen Sweep in eine Feldrichtung ein Teil der Hysteresekurve. Man erkennt an Hand von Abbildung 5.3 mehrere diskrete Schaltfelder, bei verschiedenen Werten des äußeren magnetischen Feldes. Diese Schaltfelder konnten, nach Interpretation der dreidimensionalen Magnetisierungsdarstellung im LLG-Simulationsprogramm, mit dem Umschalten von einzelnen Magnetosomen identifiziert werden. Die jeweils schaltenden Magnetosomen sind in der Abbildung 5.3 eingezeichnet. Obgleich die, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten



**Abbildung 5.4:** Mit LLG ermittelter Metazustand der Magnetisierung, der den Charakter eines Fanning Prozesses aufweist. Die Magnetisierungsvektoren fächern in entgegengesetzte Richtungen auf.

Messungen mit Hilfe der Mikro-Hallmagnetometrie, nicht die erforderliche Genauigkeit zum Auflösen der Schaltfelder ermöglichte, konnten dennoch einzelne der Schaltfelder in den Messungen verifiziert werden (siehe Kapitel 7).

Das erste Schalten im positiven Feld liegt bei einem Feldwert von ca. 370 Oe. Hier schaltet das Magnetosom 1 (linkes Kettenende; siehe Abbildung 5.3). Es folgen bei einem Wert von 230 Oe die beiden benachbarten Magnetsome 2 und 3. Der dritte Sprung (bei ca. 48 Oe) in der Hysterese konnte mit dem Magnetosom 7 (rechtes Kettenende) identifiziert werden. Im Rahmen dieser Simulation trat im Feldbereich zwischen -40 Oe und ca. -120 Oe eine Art metastabiler Zwischenzustand auf. Bei diesem waren die Magnetisierungsvektoren der Magnetosome in entgegengesetzte Richtungen aufgefächert (siehe Abbildung 5.4). Eventuell bildet dieser Magnetisierungszustand eine metastabile Zwischenstufe für alle Ketten. Das Schalten der Kette vollzieht sich sukzessive in einzelnen Stufen durch das Schalten von einzelnen Magnetosomen und Paaren von Magnetosomen; beginnend mit dem kleinsten Magnetosom an einem Kettenende. Diese Simulationen dienen insbesondere dazu, den Bereich des Schaltens der gesamten Kette zu bestimmen, um bei den Messungen mit Hilfe der Mikro-Hallmagnetometrie die korrekten Feldbereiche zu identifizieren. Das Schalten der beispielhaften Kette beginnt bei einem Feld von 370 Oe und ist bei ca. 500 Oe abgeschlossen. Dies ist dann auch der interessante Feldbereich für die Mikro-Hallmessungen.

Neben der Bestimmung der normierten Magnetisierung  $M/M_S$  gibt es mit Hilfe des Simulationsprogrammes LLG auch die Möglichkeit, das mittlere magnetische Streufeld zu simulieren, dass man bei einer Hallmessung erwartet. Dabei bestimmt das Programmmodul *B-Prober* nach den vordefinierten Parameter den mittleren magnetischen Streufeldbeitrag durch die aktive Fläche (Näheres dazu und eine detaillierte Einführung in den B-Prober findet sich in [46]). Unter Annahme eines ballistischen Transportes, kann daraus die Größenordnung des zum mittleren magnetischen Streufeldes proportionalen Messsignals bestimmt werden. Beide physikalische Größen können qualitativ einen sehr ähnlichen Ver-

lauf aufweisen. Dennoch ist es abhängig von der jeweiligen Konfiguration und den Messbedingungen in wie weit diese beiden simulierten Größen zur Interpretation der realen Messwerte herangezogen werden können. In Kapitel 7.3.5 wird näher auf diese Aspekte, die bei der Interpretation der Messwerte wichtig sind, eingegangen. Ändert sich die Magnetisierungskonfiguration in einem lokal räumlich begrenzten Bereich der Probe, so kann der Abstand dieses Gebietes zur aktiven Fläche und zum sensitiven 2DEG, Einfluss auf die registrierte Streufeldänderung haben. Dagegen ist die über das gesamte Probenvolumen gemittelte Magnetisierung  $M$  vom genauen Ort einer Änderung in der Magnetisierung unabhängig. Nach Erkenntnissen aus Simulationen mit dem B-Prober aus [46] stellte sich heraus, daß die simulierten Werte von  $\langle B \rangle$  die Gemessenen um etwa 30% übertrafen. Eine Ursache konnte dabei in [46] nicht ermittelt werden.

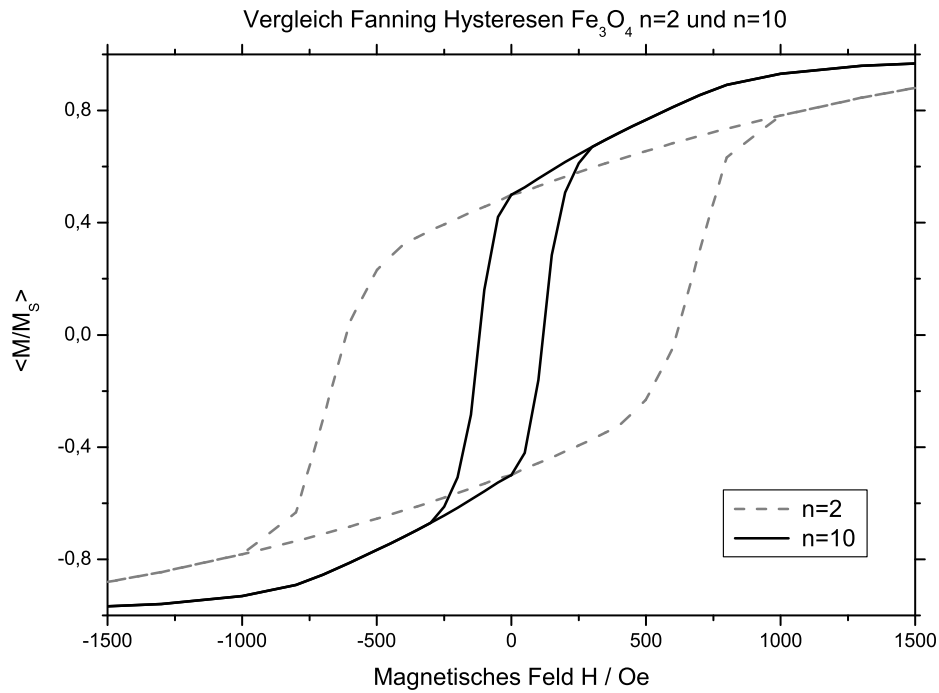
Die Form der Hysterese bei den Umschaltfeldern der einzelnen Magnetosomen deutet auf einen Rotationsmechanismus hin. Dennoch können auch komplexere Ummagnetisierungszustände beim Ummagnetisierungsprozess der einzelnen Magnetosomen auftreten. Betrachtet man aber die gesamte Kette und fasst den Magnetisierungszustand der einzelnen Magnetosome im Magnetisierungsvektor zusammen, ergeben sich abweichende Gesamtzustände (Fanning und Kohärente Rotation) der gesamten Kette. Da im Rahmen der Messungen der Mikro-Hallmagnetometrie nicht zu erwarten war, Details des Umschaltverhaltens einzelner Magnetosomen beobachten zu können, konzentrierte sich die Diskussion und Simulation auf den Magnetisierungszustand der ganzen Kette oder Teile davon. Generell wiesen die Messungen in Form und Größe, deutliche Ähnlichkeiten mit der LLG-simulierten Hysterese auf. Dazu wird in Kapitel 7 genauer eingegangen.

## 5.2 Hysterese von zufällig verteilten Ketten im Kugelkettenmodell

Bereits frühzeitig wurde mit verschiedenen Modellbildungen versucht, das Ummagnetisierungsverhalten von magnetischen Kugelketten zu beschreiben. Wegweisende Arbeiten dazu waren die Veröffentlichungen von Kuo [58] und Jacobs und Bean [57]. Wie bereits ausführlich im Kapitel 2.5.4 dargestellt, wird dazu von einer idealisierten Kette aus magnetischen Kugeln ausgegangen, die untereinander wechselwirken. Jeweils unter Einbeziehung unterschiedlicher Anisotropieenergien, kann dabei auf das Hystereseverhalten dieser Systeme ge-

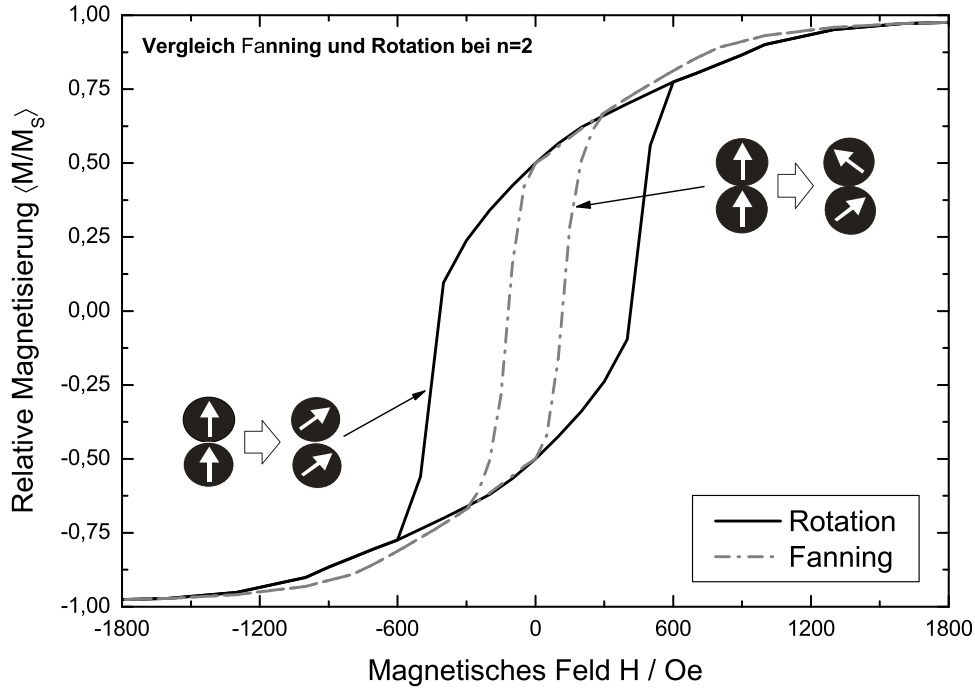


geschlossen werden. Es liegt nahe, diese als Modelle für die idealisierte Beschreibung der Magnetosomenketten zu verwenden. Die Hysteresekurven können aus dem in [58] beschriebenen Verfahren durch Minimierung der Gesamtenergie bestimmt werden. Insbesondere Hinweise auf die Größe des Koerzitivfeldes lassen



**Abbildung 5.5:** Vergleich der Hysteresekurven bei unterschiedlichen Kettenlängen von  $n=2$  und  $n=10$  von Magnetit im Fanning Ummagnetisierungsmodus. Aus [58].

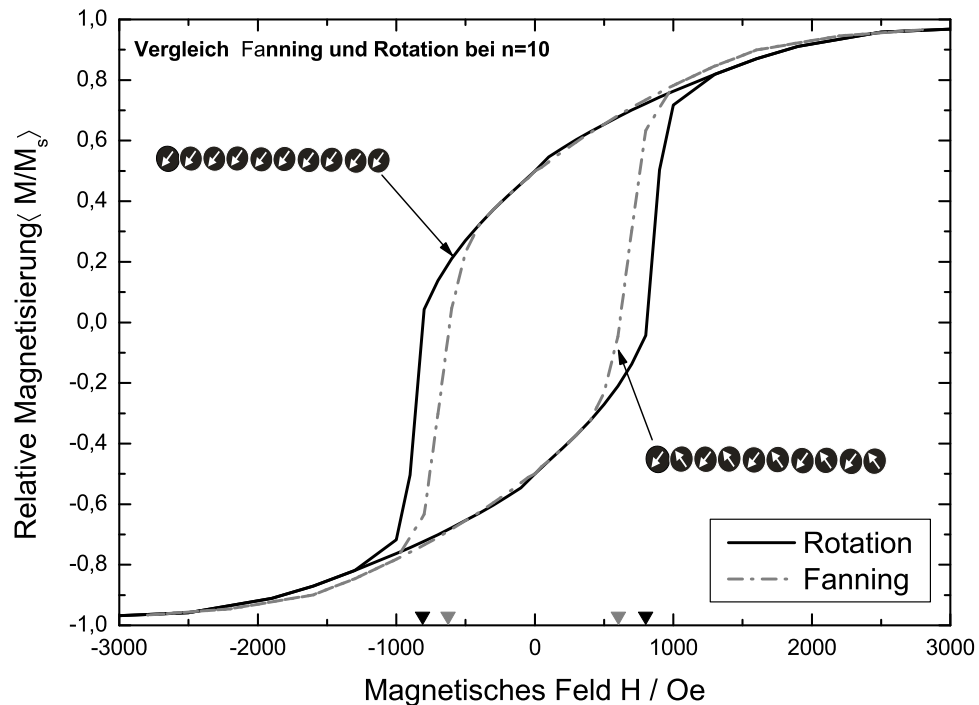
Rückschlüsse darauf zu, welcher der beiden Moden, parallele Rotation oder Fanning (siehe Kapitel 2.5.4) beim Ummagnetisierungsprozess der Bestimmende ist. Die im Folgenden dargestellten Hysteresekurven sind aus den in [58] angegebenen Berechnungen entnommen. Alle dargestellten Hysteresen beziehen sich auf Magnetit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> unter Berücksichtigung der kristallinen Anisotropie. Dargestellt sind jeweils für verschiedene Kettenlängen (Aspektverhältnisse) die relativen Magnetisierungen von zufällig verteilten Ketten. Diese Kurven bieten eine theoretische Beschreibung zu Bulkmessungen von Kugelketten, wo nicht individuelle Ketten, sondern eine größere Anzahl von zufällig verteilten Ketten vermessen wurde. In dieser Arbeit werden dazu Messungen mit dem AGM (Alternate Gradient Magnetometer siehe Kapitel 7.1) vorgestellt. In der Abbildung



**Abbildung 5.6:** Vergleich der beiden Ummagnetisierungsmoden Fanning und Rotation bei Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei einer Kettenlänge von  $n=2$  von zufällig verteilten und orientierten Kugelketten. Grundlage bildete das Kugelkettenmodell. Die Koerzitivfelder bei paralleler Rotation sind deutlich größer als für den Fanningmechanismus. Aus [58] und [57].

5.5 werden zwei Hysteresekurven unter Annahme des Fanningmechanismus bei unterschiedlichen Kettenlängen gegenübergestellt [58]. Bei zunehmender Kettenlänge ( $n=10$ ) ist das Koerzitivfeld deutlich kleiner als bei kleineren Ketten ( $n=2$ ; gestrichelte Kurve in Abbildung 5.5). Außerdem erreicht die Kurve der Kette aus zwei Kugeln den Wert der Sättigung später als die der längeren Kette. Die Koerzitivfelder bei den Hysteresen in Abbildung 5.5 liegen für  $n=2$  bzw.  $n=10$  bei jeweils 610 Oe bzw. 115 Oe.

Abbildung 5.6 vergleicht die beiden vorgestellten Ummagnetisierungsmoden bei gleicher Kettenlänge (hier  $n=2$ ) im Rahmen des Kugelkettenmodells. Man erkennt, daß bei gleicher Kettenlänge, der Mechanismus der parallelen Rotation höhere Koerzitivfeldstärken aufweist. Die Werte betragen 410 Oe für den Mechanismus der parallelen Rotation und ca. 120 Oe für den Mechanismus des



**Abbildung 5.7:** Vergleich zwischen Fanning und Rotation wie in der Abbildung 5.6 nur hier bei einer Kettenlänge  $n=10$ . Der Unterschied im Koerzitivfeld ist deutlich geringer als im Falle von kleineren Ketten. Aus [58] und [57].

Fanning. Bei längeren Ketten, wie im Beispiel für  $n=10$  (siehe Abbildung 5.7) ist der Unterschied im Koerzitivfeld nicht so deutlich und die Kurven verlaufen teilweise überlappend. Durch die Zufallsverteilung der Ketten ist der Verlauf der Hysterese für beide Moden praktisch identisch.

### 5.3 Visualisierung des externen magnetischen Feldes

Um ein anschauliches Bild der Vorgänge beim Ummagnetsierungsprozess und zum magnetischen Verhalten der in dieser Arbeit zu untersuchenden Ketten von biogenen Magnetosomen zu erhalten, wurden auch Visualisierungen der auftretenden magnetischen Feldverläufe mit Simulationsprogrammen durchgeführt. Hier stand in erster Linie im Vordergrund, das *externe magnetische Streufeld* der jeweiligen Kettenanordnungen von Magneten zu veranschaulichen bzw.

sichtbar zu machen. Dies bietet einen weiteren Teilaspekt zur Interpretation der Messungen. Es sollten dadurch auch Rückschlüsse auf das mikromagnetische Verhalten und die verantwortlichen Ummagnetisierungsprozesse gezogen werden, um ein gesamtheitliches Bild der Vorgänge dieser magnetischen Anordnung zu liefern. Verwendung fanden dabei die frei erhältlichen Programme *vizimag 3.14* [117] und *electric field 2.01* [118] zu deren genauerer Funktion auf die jeweiligen Tutorials [119] verwiesen werden soll.

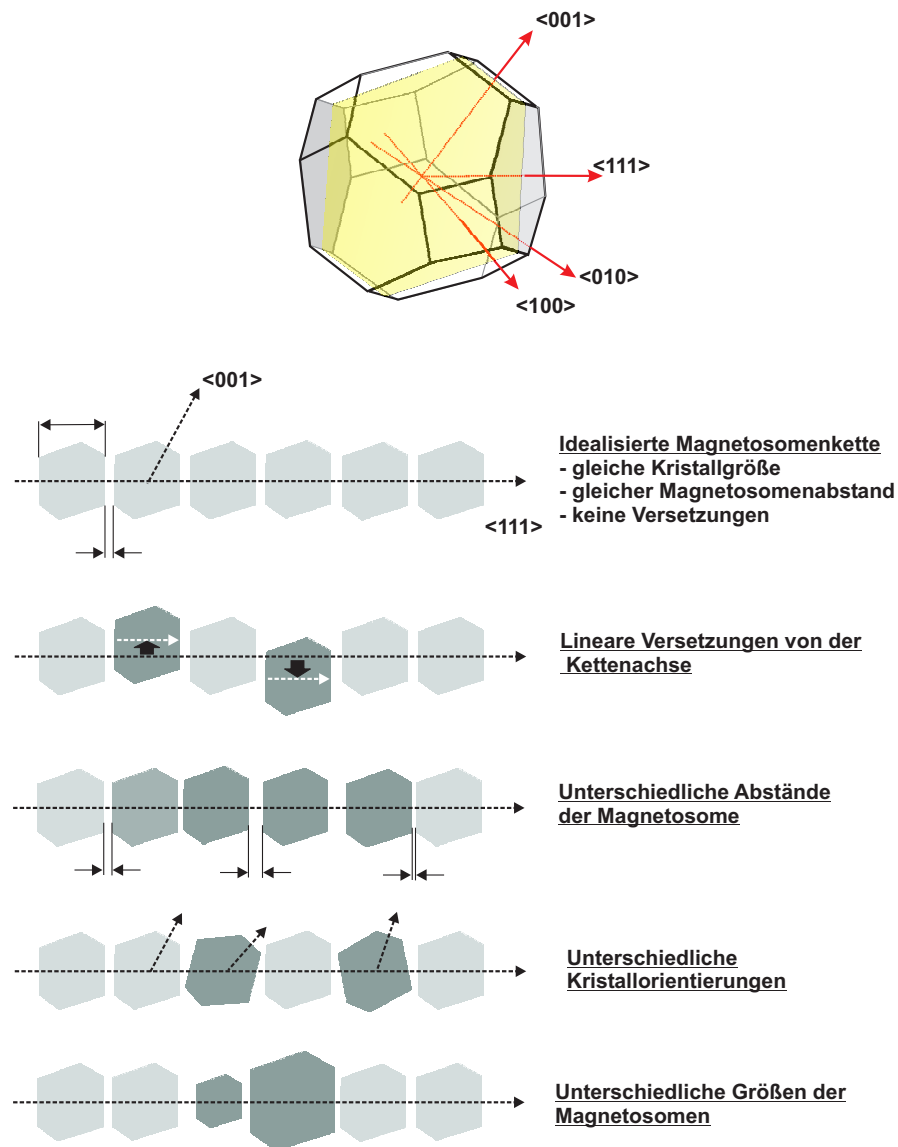
Es soll hier noch einmal explizit betont werden, dass bei den Visualisierungen mit den genannten Programmen nicht auf Absolutwerte der magnetischen Feldstärken Wert gelegt wurde. Das Augenmerk lag vielmehr und alleinig auf der Visualisierung des externen magnetischen Feldes. Angaben zur magnetischen Feldstärke in Form von Falschfarbendarstellungen sind als Orientierungswerte zu sehen. Auf explizite Feldangaben wurde bewußt verzichtet.

Besonderes Interesse bei der Visualisierung des externen Feldes lag auf den in natürlichen Ketten auftretenden Anomalien und Abweichungen von der Idealform. Welchen möglichen Einfluss diese auf die Magnetisierung der gesamten Kette haben, sollte durch die Visualisierungen veranschaulicht werden. Zunächst wird eine theoretische Vorstellung und Klassifikation der beobachteten Anomalien vorangestellt, um im Anschluss die Visualisierungen vorzustellen.

### 5.3.1 Kettenanomalien

Bei elektronenoptischen Untersuchungen der Morphologie der Magnetosomenkette, findet man unterschiedlichste, mehr oder minder deutlich ausgeprägte Abweichungen von einer idealisierten Kettenform. Unter einer idealen Kette in diesem Sinne soll eine aus identischen Magnetosomen bestehende Kette verstanden werden. Die Magnetosomen weisen in der Kette gleiche Orientierung auf und haben identischen Abstand zueinander. Die Magnetosomen selbst werden in ihrer idealen Kristallform im kubooktahedralen Habitus angenommen. Natürliche Ketten weichen von diesem idealen Typus mehr oder weniger stark ab. Darüber hinaus treten gerade auch bei, auf einer Oberfläche abgeschiedenen Ketten, Deformationen der gesamten Kette auf. Bei den Anomalien wird im Folgenden prinzipiell zwischen zwei Arten unterschieden:

- **Intrinsische** Kettenanomalien: Die Abweichungen treten auch in vivo auf und sind durch den natürlichen Wachstumsprozess bedingt. Bei diesen Anomalien weisen die Ketten beispielsweise unterschiedliches Kristallwachstum und Orientierung der Kristalle auf. Typische Beispiele hierfür sind unterschiedliche Magnetosomengrößen und -habiti (siehe Abb. 5.8).



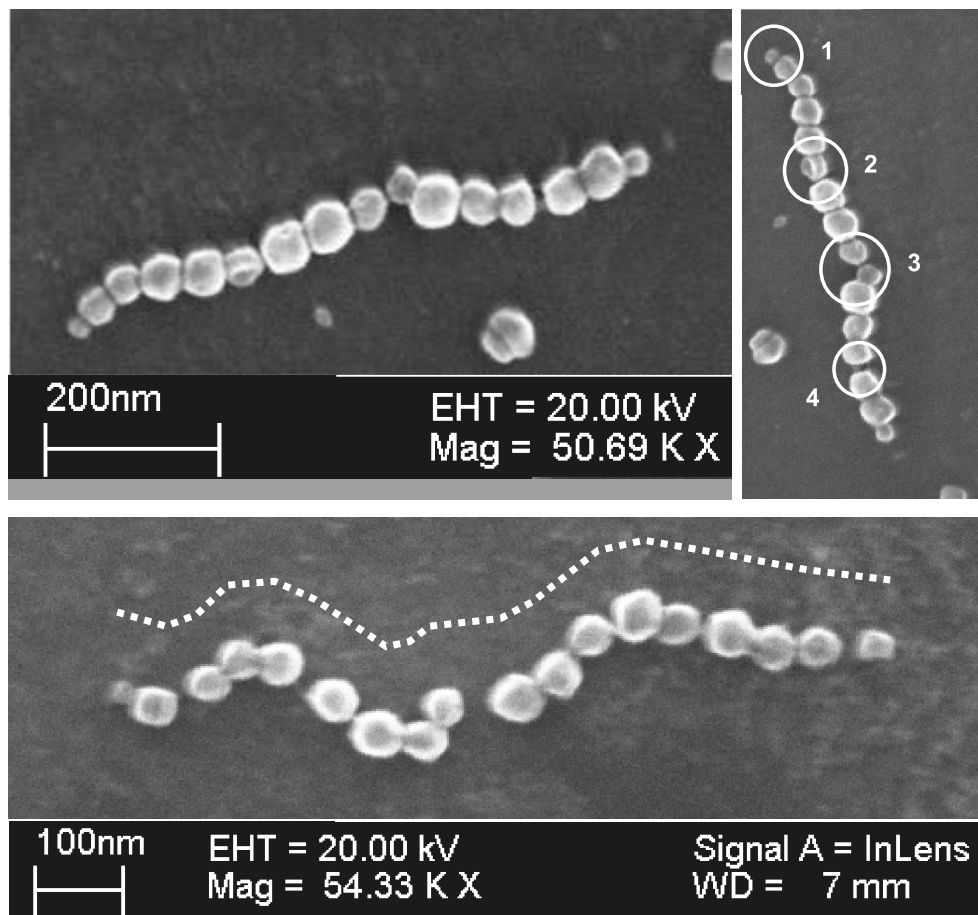
**Abbildung 5.8:** Darstellung der verschiedenen Abweichungen von der idealen Form der Magnetosomenkette - Intrinsische Anomalien: Ganz oben ist die idealisierte kubooktahedrale Kristallform eines Magnetosoms, wie sie in *Magnetospirillum magnetotacticum* vorkommt, dargestellt. Der Mittelflächenschnitt durch den Kubooktaeder in der  $\langle 001 \rangle \langle 110 \rangle$ -Ebene ist Grundlage für die Darstellung in den unteren Bildern. Die in natürlichen Konfigurationen vorkommenden Kettenformen weisen z.T. erhebliche Abweichungen von dieser idealisierten Magnetosomenkettenform (oberste Darstellung) auf; auftreten können unterschiedliche Kristallorientierungen, Abweichungen von der Kettenachse, unterschiedliche Magnetosomengrößen und -abstände.

- **Extrinsische Kettenanomalien:** Diese treten bedingt durch einen Präparationsprozess auf und kommen in lebenden Organismen nicht vor. Hier sind zu erwähnen, die Teilung der Kette in verschiedene Kettenabschnitte, die teilweise zu einer vollständigen, auch magnetischen Entkopplung einzelner Kettenabschnitte von der Gesamtkette führen kann (siehe Abbildung 5.10).

Insbesondere die extrinsischen Kettenanomalien spielen in dieser Arbeit eine nicht zu unterschätzende Rolle, da sie durch den Probenpräparationsprozess hervorgerufen werden. Sie sind dafür verantwortlich, daß die, mit der Methode der Hall-Magnetometrie zu vermessende Kette, nicht immer in ihrer natürlichen ungestörten Form auftritt. Beide Arten von Anomalien sind praktisch nicht beeinflussbar. Zusätzlich treten bei abgeschiedenen Ketten selbstverständlich auch intrinsische Anomalien auf. Beide Arten von Anomalien, mit natürlichem und künstlichem (durch den Probenpräparationsprozess bedingten) Ursprung müssen klar unterschieden und abgegrenzt werden<sup>4</sup>. Die biomagnetische Wirkung der Magnetosomenkette basiert insbesondere auf ihrem speziellen Kristallisations - und Anordnungsprozess der einzelnen Magnetosome. Um sich hierzu ein kurzes ursächliches Bild machen zu können, sei nochmals kurz vermerkt, daß die Magnetosomenkette nicht aus den reinen Magnetitkristallen besteht, sondern strukturell zusammengehalten wird durch die sogenannte Magnetosomenmembran. D.h. das Zellkompartiment besteht aus der anorganischen Komponente, den Magnetitkristallen, und einer organischen Komponente, der Membran. Der biogene Kristallisationsprozess ist präzise auf die notwendigen Bedingungen für den beschriebenen magnetotaktischen Mechanismus ausgerichtet. Die Anzahl, Größe, Form und Orientierung der Magnetosomen ist auf ein maximales, magnetisches Moment entlang der Bakterienachse abgestimmt. Im Folgenden soll nur auf den Fall des in dieser Arbeit untersuchten Stammes *Magnetospirillum magnetotacticum* eingegangen werden. Die Struktur und Ausrichtung wird maßgeblich durch die sie umgebende Magnetosomenmembran bestimmt. Diese Doppellipid-Membran, einer Biomembran, die ähnlich aufgebaut ist wie eine Zellmembran, ist neben struktureller Hülle für die Magnetitkristalle auch der katalytische Ort der Kristallisation (Biomineralisation) der Magnetosome. Bereits beim Kristallwachstumsprozess gibt sie die Richtung des Wachstum der einzelnen Magnetosome und der Kette als Ganzes vor. Diese Membran kann durch den Probenpräparationsprozess teilweise oder vollständig aufgelöst sein. Dies kann durch die rein mechanische Wirkung des Abscheidens

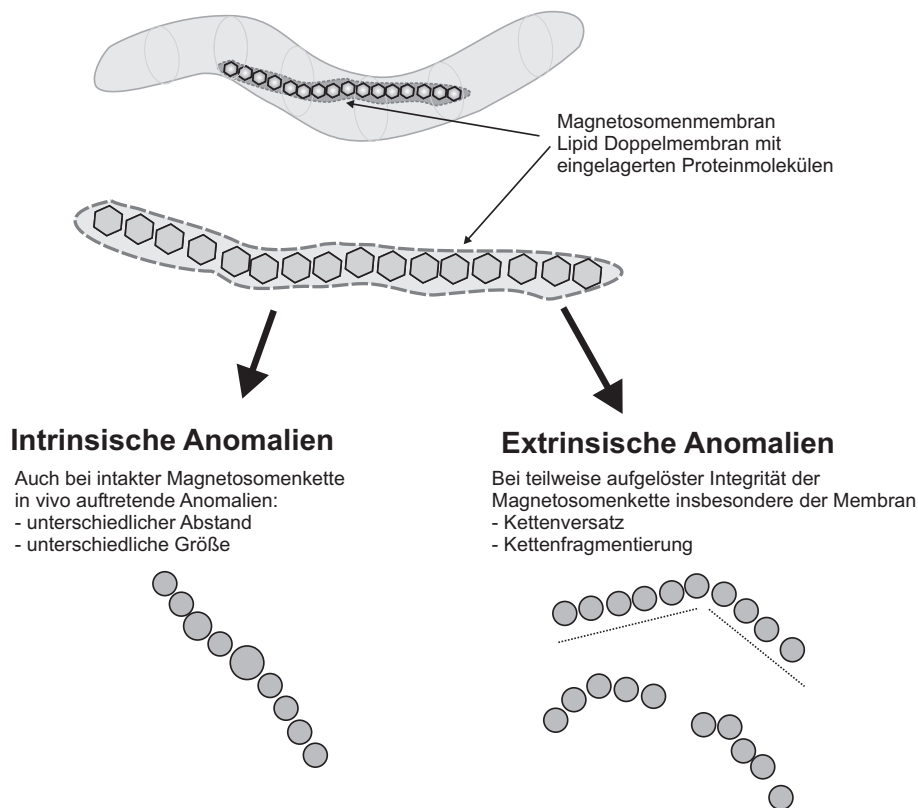
---

<sup>4</sup>Es kann teilweise nicht eindeutig unterschieden werden, welchen Ursprung bestimmte Anomalien haben. Unterschiedliche Magnetosomenabstände können intrinsischen Ursprung haben, aber auch durch den Abscheideprozess bedingt worden sein.



**Abbildung 5.9:** Rasterelektronische Aufnahmen von, auf GaAs abgeschiedenen Magnetosomenketten. In den oberen beiden Bildern, die die gleiche Kette zeigen, sind im rechten Bild, einige signifikante Kettenanomalien durch weiße Kreise markiert. Man erkennt beispielsweise Abweichungen vom Kristallhabitus/Twinning (2), Kettenversatz (3) oder erhöhter Abstand der Magnetosomen (4). Das untere Bild verdeutlicht, daß abgeschiedene Kette nicht mehr linear orientiert sind, sondern häufig eine mehr oder weniger ausgeprägte S-Form aufweisen.

aber auch durch den Austrocknungs- und Waschprozess erfolgen. In der Abbildung 5.9 ist eine rasterelektronische Aufnahme einer abgeschiedenen Magnetosomenkette gezeigt. Die Abscheidemethode entspricht der, wie in Kapitel 4 Beschriebenen. Als Substrat wurde eine GaAs-Probe verwendet und auf eine Thiolisierung wurde verzichtet. Im rechten Bild von Abbildung 5.9 sind einige Kettenanomalien durch Kreise markiert. Die Kette ist nahezu linear entlang der Kettenachse ausgerichtet. Signifikante Abweichungen sind am Rand (1) und



**Abbildung 5.10:** Zur Unterscheidung von intrinsischen und extrinsischen Kettenanomalien: Die Unterscheidung zwischen intrinsischen und extrinsischen Kettenanomalien ergibt sich insbesondere aus dem ursächlichen Verlust der Integrität der Kette durch Auflösung oder Zerstörung der Kettenmembran.

in der Mitte (3) vorhanden. Vor allem bei (3) weicht die Kettenrichtung deutlich von der generellen Ausrichtung der Kette ab, da ein Magnetosom deutlich versetzt zur Kettenachse liegt. Die Stelle (4) zeigt einen vergrößerten Abstand zwischen den Magnetosomen. Ob es sich hier um eine intrinsische (also bereits im vivo vorhandenen Kettenanomalie) handelt oder ob dies hier im Speziellen auf den Abscheideprozess zurückzuführen ist, kann im Nachhinein durch die REM-Aufnahmen nur schwer beurteilt werden. Sowohl am unteren als auch am oberen Kettenende (1) erkennt man, daß zum Kettenende hin die Magnetosomengröße abnimmt. Meistens findet man die größten Magnetosome in der Kettenmitte und deutlich kleinere Magnetosome am Kettenrand. Die Ursache liegt darin, daß die Mineralisation von neuen Magnetosomen, das Kettenwachstum, an den Enden stattfindet. Hier findet man häufig Magnetosome im Bereich unter 30 nm und damit auch im superparamagnetischen Bereich von Magnetit. Bei (2) erkennt man eine Abweichung im kristallografischen Bild des Magne-



tosoms. Unter Umständen handelt es sich, ähnlich wie bei dem großen einzeln liegenden Magnetosom (links von der Kette im rechten Bild), um eine Zwillingbildung. Dies kann bis zur Trennung in zwei kleinere Magnetosome führen, was bei einigen Ketten auch beobachtbar war. Die beschriebenen Erscheinungen sind typisch für abgeschiedene Ketten. Meist ist sogar die Gesamtintegrität der Kette deutlich stärker zerstört als in Abbildung 5.9 gezeigt. Wie elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, kann die Zellflüssigkeit des Bakteriums teilweise oder komplett entwichen sein. Dabei kann auch das Zellkompartiment der Magnetosomenkette ganz oder teilweise aus der Zelle herausgelöst werden. Unter Umständen sind auch einzelne Kettenfragmente alleine, ohne direkten Hinweis<sup>5</sup> auf organisches Material auf den Halbleiteroberflächen immobilisiert. Generell ist zu beachten, daß sämtliche, auf Oberflächen abgeschiedene Bakterien nicht mehr im Medium vorlagen und so osmotisch teilweise zerstört wurden bzw. weniger Zellflüssigkeit als in vivo enthielten. Daraus erklären sich die Kettenformen, die teilweise stark von den in vivo vorliegenden Ketten abweichen. In diesem Zusammenhang ist auch zu erwähnen, daß beim Verlust der mechanischen Integrität der Kette auch die magnetische und kristalline Anordnung der einzelnen Magnetosome zueinander (die leichte Achse entlang der Kettenachse) nicht mehr zwingend gegeben sein muss. Auf diesen Aspekt wird im Kapitel 7 näher eingegangen.

### 5.3.2 Visualisierungen intrinsischer und extrinsischer Anomalien

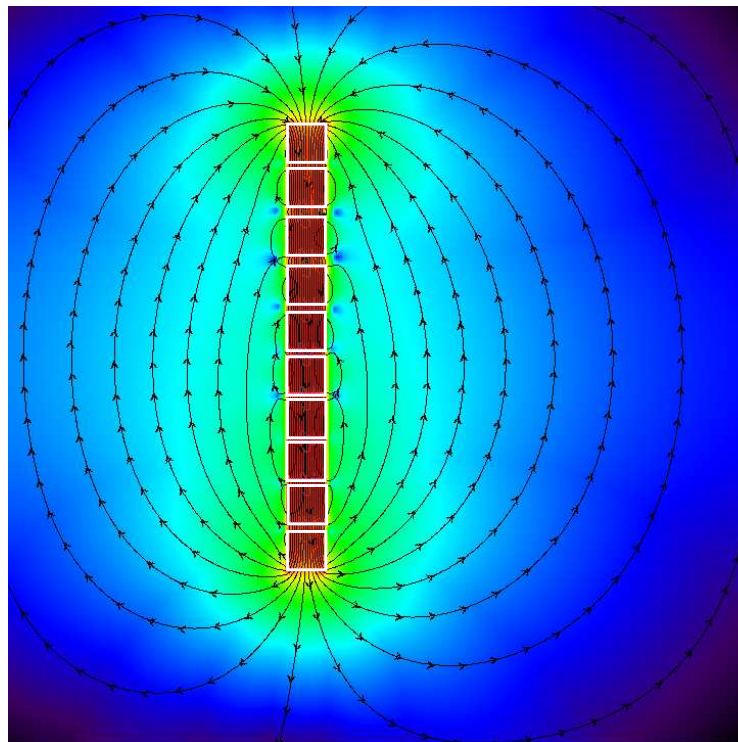
Um sich ein Bild der Streufelder von Ketten und Kettenanomalien zu machen, wurde auf die Visualisierung durch verschiedene Simulationsprogramme (vizi-mag 3.14 siehe oben) zurückgegriffen. Die Streufeldstärke wird hier in Falschfarben veranschaulicht. Hinsichtlich der Eichung und Berechnung der Felddichten durch das Programm, sei auf [119] verwiesen. Dabei weisen rote und orange gelbe Töne auf Orte hoher Flussdichte des magnetischen Feldes hin. Im Übergang von grün zu blau werden die Flussdichten geringer. Dunkelblau und schwarz sind Bereiche geringster Feld- bzw. Flussdichte. Zusätzlich zu der Visualisierung der Flussdichten ist es möglich die Feldlinien des Streufeldes darzustellen. Da magnetische Felder schnell in ihrer Intensität bei zunehmenden Abstand abnehmen, sind Details im Fernfeld in dieser Darstellung teilweise schwer erkennbar. Deshalb bietet das Programm durch eine logarithmische Darstellung die

---

<sup>5</sup>Hier ist zu beachten, daß bei elektronenmikroskopischen Aufnahmen der durch organisches Material hervorgerufene Kontrast nur schwer interpretierbar ist. Genaue Aussagen lassen sich mit der in dieser Arbeit unternommenen Vorpräparation von Bakterien für elektronenmikroskopischen Untersuchungen kaum treffen.

Möglichkeit, die Anzeigeempfindlichkeit hin zu schwachen Feldern zu erhöhen um Details im Fernfeld deutlicher werden zu lassen [119]. Alternativ können durch spezielle Filter Bereiche hoher Felddichten ausgeblendet werden, um in Feldbereichen mit niedriger Stärke eine genauere Darstellung zu gewährleisten. Bei den im Folgenden vorgestellten Bildern wurde jeweils auf die logarithmische Darstellungsform zurückgegriffen.

In Bild 5.11 ist das Feld einer aus zehn Magnetosomen (hier idealisiert als



**Abbildung 5.11:** Kette mit 10 als Zylinder bzw. Quadrate idealisierten Magnetosomen. Das Fernfeld entspricht einem Dipolfeld, im Nahfeld weicht das Streufeld aber wegen dem Einfluss der einzelnen Magnetosomen deutlich davon ab.

würfelförmig angenommen) bestehenden Kette ohne Kettenanomalien dargestellt. Besonders im Fernfeld der Kette ist die Abweichung von einem Dipolfeld gering. Erst im Nahfeld wird der Einfluss der Kettenanordnung deutlich. Es kommt zu Abweichungen vom Dipolfeld bei benachbarten Magnetosomen. Hier sei nochmals betont, daß diese Simulationen nur der groben Veranschaulichung der Feld- und Potentialverläufe dienen sollen, um sich so ein anschauliches Bild des magnetischen Streufeldes nahe an der Kette und im Fernfeld in näherungsweise Sensorabstand machen zu können. Dabei werden keine intrinsi-

schen magnetischen Eigenschaften der Magnetosome (Austauschlänge, Materialeigenschaften etc.) berücksichtigt. Die Magnetosome werden als ideale Dipole angenähert. Die grafischen Abbildungen und Ergebnisse sind die Überlagerungen dieser einzelnen Dipolfeldern. Quantitative Aussagen lassen sich also nicht aus diesen Visualisierungen schliessen. Nur qualitative Bemerkungen zum Feld- und Equipotentialverlauf sind möglich.

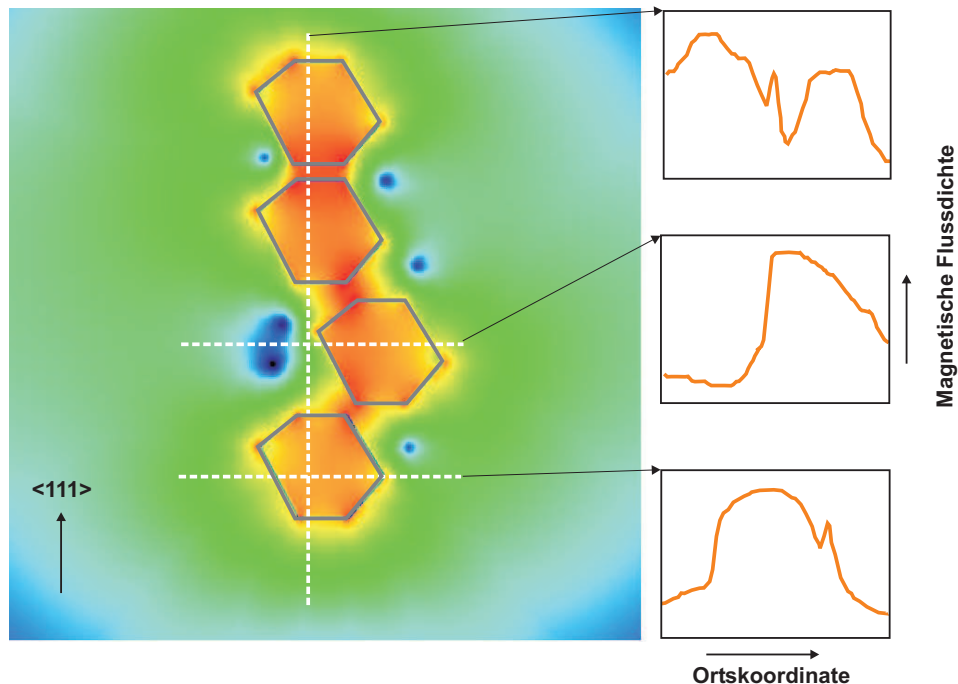
Die Visualisierung der magnetischen Felder von Magnetosomenketten, ging von idealisierten Kettenverhältnissen als Referenz aus, d.h. unter der Voraussetzung gleich großer magnetischer Partikel, ohne Abweichung von der Kettenachse und ohne weiteren Kettenanomalien. Im Folgenden werden verschiedene Feldverläufe diskutiert, die durch verschiedene Kettenanomalien hervorgerufen werden. Vorangestellt wird der Diskussion in Abbildung 5.12 ein Beispiel einer Visualisierung einer kurzen Kette aus vier Magnetosomen, die hier näherungsweise in ihrer kubooktahedralen Form nachgebildet wurde. Durch das Programm sind Schnitte zur Darstellung der Verläufe der Flussdichte möglich, hier exemplarisch aufgeführt in den rechten drei Insets. Das Obere zeigt den Flussdichteverlauf im Längsschnitt durch die Kette (gestrichelte vertikale Linie). Die beiden folgenden zeigen die jeweiligen horizontalen Schnitte am Ort des versetzten Magnetosoms bzw. zum Vergleich durch ein Magnetosom entlang der Kette.

In der Abbildung 5.13 sind elf, als längliche Zylinder idealisierte Magnetosome gezeigt. Der Magnetosomenabstand wurde einheitlich gewählt (mit einer Ausnahme im linken Bild) und entspricht in etwa den Verhältnissen *in vivo*<sup>6</sup>. Es sei nochmals betont, daß es hier vor allem um die Veranschaulichung der Streufeldverteilung ankam und nicht um quantitative Aussagen zum Mikromagnetismus der Ketten. Hierzu sei auf die Simulationen mit LLG verwiesen.

Bei den in 5.13 abgebildeten Situationen wurde jeweils eine Anomalie in die Kette integriert und die Streufeldichte dargestellt. Daß die Magnetosomen zum Kettenende hin in der Größe abnehmen, sollte den Verhältnissen bei natürlichen Ketten Rechnung tragen. Im linken Bild von 5.13 wurde zusätzlich ein unterschiedlicher Magnetosomen-Abstand (zwischen 3. und 4. Magnetosom vom unteren Kettenende aus gesehen) mit in die Darstellung integriert. Bereiche mit höchsten magnetischen Flussdichten (rot / orange) befinden sich innerhalb der Magnetosomen. Diese nimmt zum Fernfeld deutlich an Intensität ab (grün, blau). An den Stellen, wo eine Anomalie, wie z.B. ein kleineres Magnetosom, eingebaut ist, ergeben sich punktförmige Stellen von deutlich geringerer Flussdichte (blaue und schwarze Bereiche an der Seite der Kette). Diese Minima

---

<sup>6</sup>In der Literatur [19] findet man Angaben zu Magnetosomenabständen von 3 bis ca. 18 nm nach Präparation für Untersuchungen mit dem Transmissions-Elektronenmikroskop. Abgeschiedene Ketten wiesen aber z.T. größere Abstände auf.

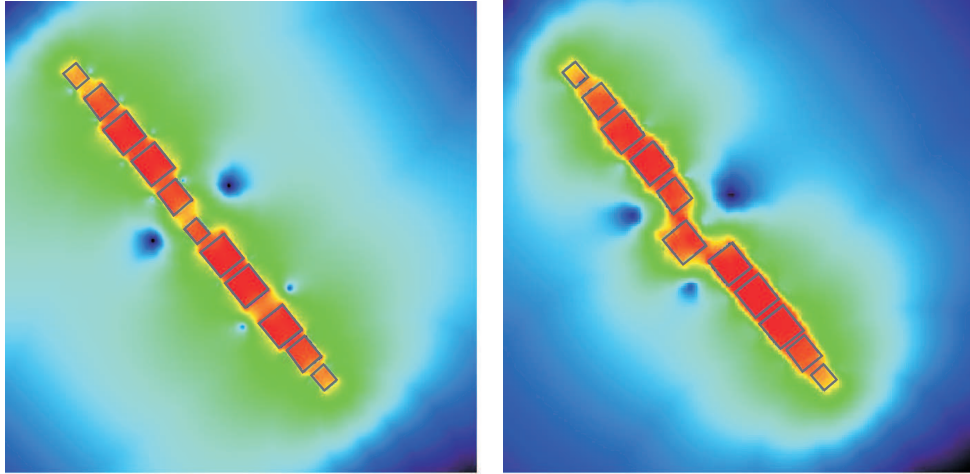


**Abbildung 5.12:** Kettenanomalie mit einem versetzten Magnetosom in einer Kette von vier Magnetosomen. In den rechten Insets sind jeweils eindimensionale Schnitte, längs (oberes Bild) und zweimal senkrecht zur Kettenachse (mitte und unten) gezeigt. Die Magnetosomenform wurde hier durch den Schnitt in der  $\langle 110 \rangle \langle 111 \rangle$  Ebene, einem Kubooktaeder nachempfunden.

in der Flussdichte liegen in etwa bei einfachem Magnetosomenabstand von der Kette. Auch im weiteren Verlauf der Kette im Bereich mit größerem Magnetosomenabstand, ist dieser Effekt in geringerer Ausprägung vorhanden. Zusätzlich, nicht so deutlich ausgeprägte Minima in der Flussdichte sind in geringerem Abstand von der Kette bei den Zwischenräumen zwischen den Magnetosomen erkennbar (punktförmige hellblaue Flecken nahe an Kettenseite).

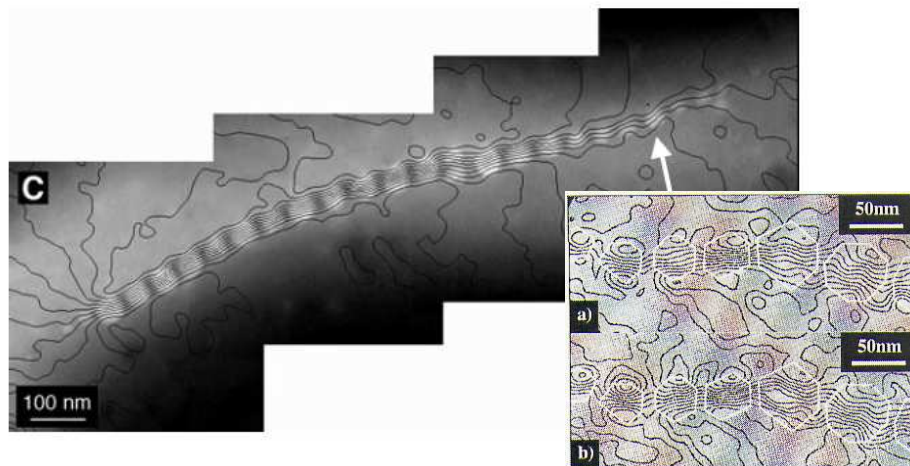
Im rechten Bild von 5.13 ist ein Versatz eines Magnetosoms in der Kettenmitte berücksichtigt. Hier ist insbesondere bemerkenswert, daß der Bereich hoher Flussdichte dem von der restlichen Kette abgesetzten Magnetosom folgt. Generell folgen die Flussdichte und die Feldlinien dem Verlauf der Kette zum nächsten Magnetosom. Bei versetzten Magnetosomen folgt dieser Fluss dem abweichenden Kettenverlauf und bewirkt wiederum punktförmige Bereiche von geringer Flussdichte in relativer Kettennähe. In Abbildung 5.15 sind zusätzlich noch Feldlinien aufgenommen. Der Verlauf der Feldlinien am Ort der Anomalie verdeutlicht, daß diese der abweichenden Kettenachse folgen.

Diese Phänomene konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht durch die Mikro-



**Abbildung 5.13:** Kettenanomalien mit elf als längliche Zylinder idealisierten Magnetosomen unterschiedlicher Größe. Im linken Bild wurde der Einfluss eines deutlich kleineren Magnetosoms in der Kettenmitte auf das Streufeld simuliert. Im rechten Bild ist der Einfluss durch den Versatz eines Magnetosoms von der Kettenachse veranschaulicht.

Hallmagnetometrie beobachtet werden. Anschaulich messbar und beobachtbar sind sie aber im Rahmen von Messungen mit Hilfe der Methode der Elektronenholografie. Dies wird in Abbildung 5.14 veranschaulicht. Hier ist eine aus [60] entnommene Aufnahme dargestellt, die das Streufeld einer Magnetosomenkette zeigt. Auch hier erkennt man, dass die Feldlinien dem abweichenden Verlauf der Kette folgen und die höchsten Dichten im Kettenverlauf aufweisen. In den Veröffentlichungen von Borkowski und McCartney (siehe [60], [116], [120]) wird die Messmethode der Elektronenholographie in Verbindung mit magnetischen Bakterien beschrieben. Mit dieser Methode werden in einem Transmissions-Elektronenmikroskop die Elektronen aus einer Feldemissionsquelle auf zwei Wegen untersucht: ein Elektronenstrahl wird durch die Probe geleitet und mit einem Referenzstrahl verglichen. Ähnlich der Methodik der klassischen Holographie, wo ebenfalls ein abbildender Strahl mit einem nicht mit der Probe wechselwirkenden Strahl verglichen wird, können dadurch Phaseninformationen aufgezeichnet werden. Im Falle der Elektronenholographie wird durch ein Biprisma das Hologramm auf einen CCD-Chip abgebildet. Voraussetzung ist eine kohärente Belichtung der Probe. Die Phase ist empfindlich für die inplane Komponente der magnetischen Induktion. Diese wird in der einfallenden



**Abbildung 5.14:** Konturaufnahme von Feldlinien aufgenommen an einer Magnetosomenkette, mit der Methode der Elektronenholografie (aus [60]). Mit dieser Methode ist eine direkte Veranschaulichung und Bestimmung des Streufeldes möglich. Man erkennt im Vergleich zu den Visualisierungen der Feldliniendichte, dass die Feldlinien dem Kettenverlauf folgen.

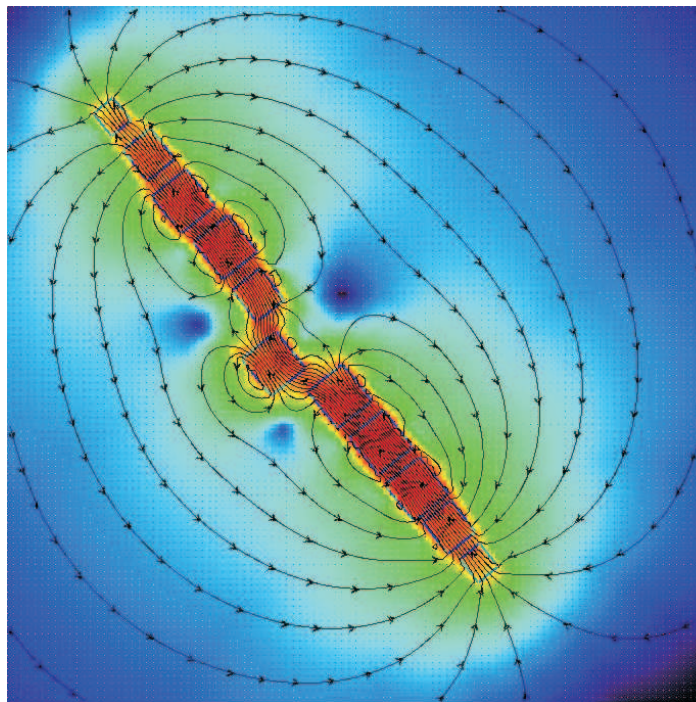
Strahlrichtung integriert. Die Dichte der Konturlinien ist proportional zur Komponente der magnetischen Induktion in der Probenebene (aufsummiert in der eintreffenden Strahlrichtung). Die Konturen werden durch den magnetischen Beitrag zur holographischen Phase gebildet. Der Gradient des Feldes ist am geringsten, erstens wo das Feld am Ende der Kette abnimmt und zweitens bei Lücken zwischen den Magnetosomen. Damit liegen die Konturlinien am dichtesten, wo die projizierte Dicke der Kristalle am größten ist [60].

Die Konturbilder weisen ähnliche Phänomene wie die Visualisierungen, die in diesem Kapitel vorgestellt werden auf. Kleine Abweichungen der Kristalle von der Kettenachse (Kettenanomalien) haben nach den Erkenntnissen der Elektronenholografie nach [60] einen größeren Einfluss auf die Feldrichtung als die magnetokristalline Anisotropie. Dies ist auch in den Visualisierungen erkennbar: Bei Abweichung eines oder mehrerer Magnetosome von der Kettenachse folgt der magnetische Fluss den Abweichungen. Die elektronenholographischen Abbildungen legen auch einen eindomänigen Zustand der Magnetosomen nahe. Durch Wechselwirkung zwischen den Kristallen, beispielsweise auf Magnetosomen im superparamagnetischen Bereich (20 - 30 nm Größe) an den Kettenenden, kann man vermuten, daß der Einfluss durch das Feld der benachbarten größeren Kristalle, die thermischen Fluktuationen kompensiert. Die lokale ma-



gnetostatische Wechselwirkung der kleinen Kristalle untereinander spielt dabei eine untergeordnete Rolle. In [60] wird auch eine Abschätzung für die Größe des magnetischen Momentes gegeben. Für das magnetische Moment einer Kette wird dort  $m \simeq 5 \cdot 10^{-16} \text{Am}^2$  ( $5 \cdot 10^{-13} \text{emu}$ ) angegeben. Als Wert für die Sättigungsmagnetisierung wird  $0.603 \text{T}$  ( $480 \frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$ ) bei einer Kette von 22 Kugeln mit ca. 45 nm Durchmesser genannt.

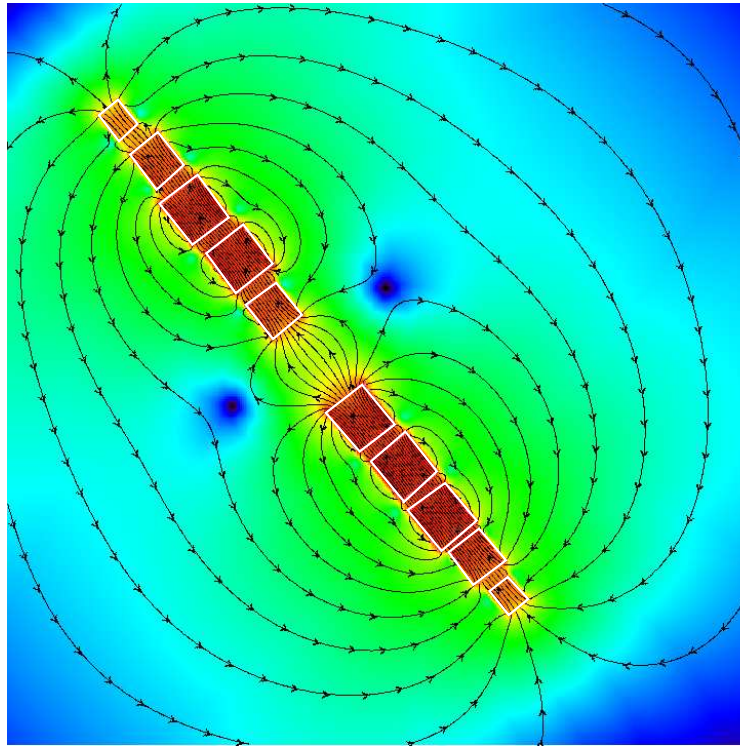
Die magnetische Induktion fällt graduell an den Enden der Kette und bei



**Abbildung 5.15:** Kettenanomalien mit elf als längliche Zylinder idealisierten Magnetosomen wie in Abbildung 5.13 rechtes Bild, hier aber mit zusätzlicher Darstellung der Feldlinien. Man erkennt, daß die Feldlinien der abweichenden Achse beim versetzten Magnetosom folgen.

größeren Lücken in der Kette ab. Dies konnte ebenso bei den Visualisierungen in diesem Kapitel bestätigt werden. Die elektronenholographischen Messungen zeigen auch, daß die Magnetisierung in Magnetosomen mit höherem Aspektverhältnis, durch ihre Form und nicht durch die Kettenrichtung dominiert wird. Die schwächere magnetokristalline Anisotropie von Magnetit (30% von der von Eisen) dominiert hier. Es wurde ein Koerzitivfeld von 300 - 450 Oe ermittelt. Nach [60], ist ein Fanning Mechanismus, wie er bei Kuo [58] im Rahmen des Kugelkettenmodells beschrieben wird, für den Ummagnetisierungsprozess als

wahrscheinlich anzunehmen. Diese Erkenntnisse sind mit den Simulationen, die mit dem Programm LLG im Rahmen dieses Kapitels vorgestellt wurden, vergleichbar.

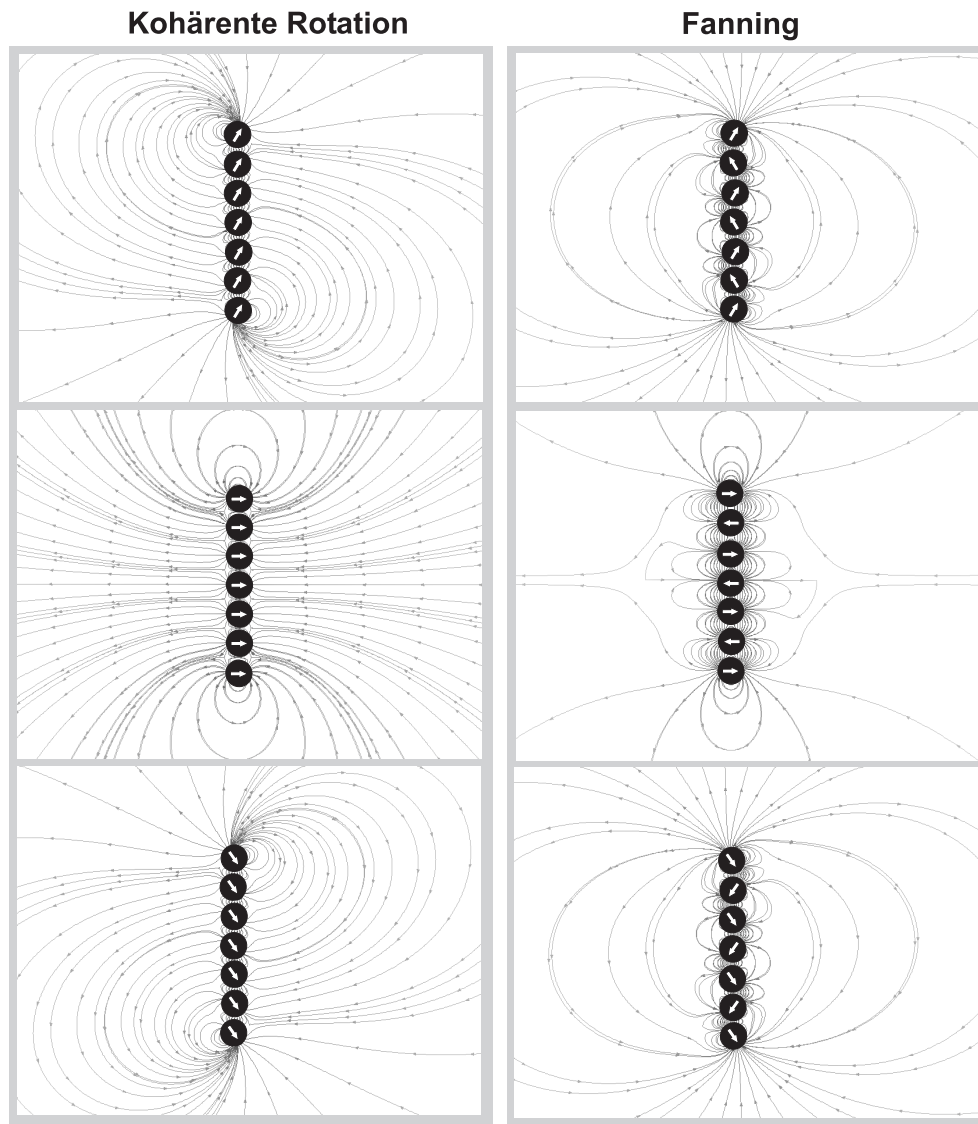


**Abbildung 5.16:** *Visualisierung des Streufeldes und der Feldliniendichte im Falle einer Fehlstelle im Verlauf der Kette. Dies kann auch zur Veranschaulichung des Einflusses zweier einzelner Teilketten aufeinander dienen.*

Durch Trennung einer Kette in zwei Teilketten durch ein fehlendes Magnetosom (siehe Abbildung 5.16) folgt dennoch eine magnetische Kopplung der beiden Teilketten zueinander. Der Abstand der beiden Ketten spielt dabei aber eine entscheidende Rolle.

Zur Unterscheidung der beiden signifikanten Ummagnetisierungsprozesse des Kugelkettenmodells (siehe 2.5.4), kohärente Rotation und Fanning, wurden die Streufelder bei verschiedenen Konfigurationen der Kette in Abbildung 5.17 dargestellt. Unter der Annahme, einheitlicher Magnetisierungsvektoren der einzelnen Magnetosome wird das Streufeld hier durch sukzessive Richtungsänderung der Magnetisierungsvektoren bestimmt. Von oben nach unten gesehen, kann an der jeweiligen Spalte in drei Bilder die Streufeldkonfiguration während des hy-





**Abbildung 5.17:** Visualisierung der Streufelder der beiden unterschiedlichen Ummagnetisierungsprozesse der kohärenten Rotation und des Fanning bei einer linearen Kette aus sieben Magnetosomen [118]. Die Magnetosomen sind als ideale magnetische Dipole angenommen. Die Rotation wurde durch sukzessives Verschieben der Dipolrichtung erreicht.

pothetischen Ummagnetisierungsprozesses veranschaulicht werden. Gerade bei den Bildern der mittleren Zeile werden die Unterschiede dieser beiden Moden im Streufeld deutlich.



## Kapitel 6

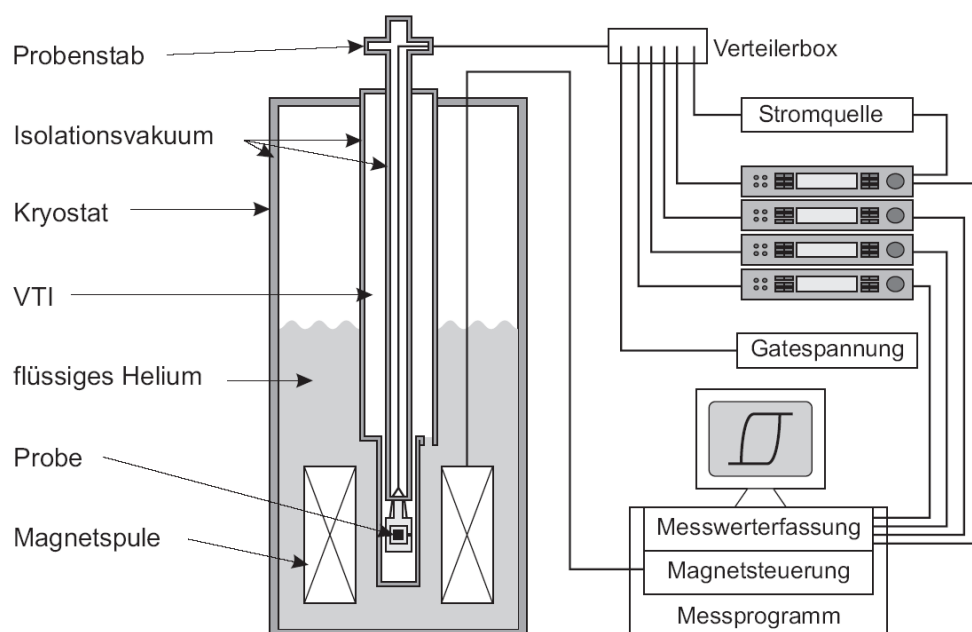
# Messaufbau

Zur Messung an den hochbeweglichen Proben der Mikro-Hallstrukturen wurde die am Lehrstuhl etablierte Tieftemperaturmesstechnik mit Hilfe von Helium-Bad-Kryostaten eingesetzt. Hierzu ist zu bemerken, dass die Methode, gerade im Zusammenhang mit Mikro-Hallmagnetometrie-Messungen im Tieftemperaturbereich, bereits bekannt ist. Mit dieser Messmethodik existieren am Lehrstuhl sehr gute Erfahrungen (siehe beispielsweise [65], [94]). Dennoch eröffneten die hier mit biologischen Methoden präparierten Proben neue bisher unbekannte Problematiken:

- Die im Laufe des Präparationprozesses unweigerlich erzeugten Wassereinschlüsse, direkt auf den empfindlichen Probenstrukturen (Gatestruktur), führten regelmässig zu ernsthaften Beschädigungen und zu Einschränkungen der Funktionalität der Hallbar, bis hin zur deren Unbrauchbarkeit. Auch ein optimal angepasster und durchgeführter Präparationsprozess konnte dies nicht komplett ausschließen. Durch Versuche konnte verifiziert werden, dass die durch die Goldeinbettung eingeschlossenen Wasseransammlungen und organischen Reste zu Verspannungen der Gatestruktur führen. Es kam z.T. zum völligen Abschnüren des Leitungskanals im darunterliegenden 2DEG. D.h. diese Proben zeigten enorm große Widerstände oder waren z.T. komplett nicht leitend.
- Als weiterer Aspekt im Vergleich zum üblichen Probenpräparationprozess, waren die magnetischen Verhältnisse auf den Proben im Falle dieser Arbeit nur grob bekannt. Jede Probe, d.h. abgeschiedene Kettenanordnung, stellte eine individuelle Konfiguration dar und aus bereits beschriebenen Gründen, war ein einheitliches Vorgehen nur eingeschränkt möglich. Insbesondere betrifft dies die Lage der Kette zum äußeren Magnetfeld und die Menge des magnetischen Materials. Bereits im Laufe des Einschränkung-

prozesses waren alle notwendigen Daten (Kettenlänge, Orientierung usw.) mit Hilfe von REM-Aufnahmen zu bestimmen. Eine nachträgliche Untersuchung der eingebetteten Ketten war nicht möglich.

Im Folgenden soll kurz auf das verwendete Messsystem eingegangen werden, das sich grob an den, in anderen Arbeiten beschriebenen Aufbauten zur Mikro-Hallmagnetometrie anlehnt. In einigen Aspekten wurde die Apparatur angepasst; darauf wird im Anschluss eingegangen.



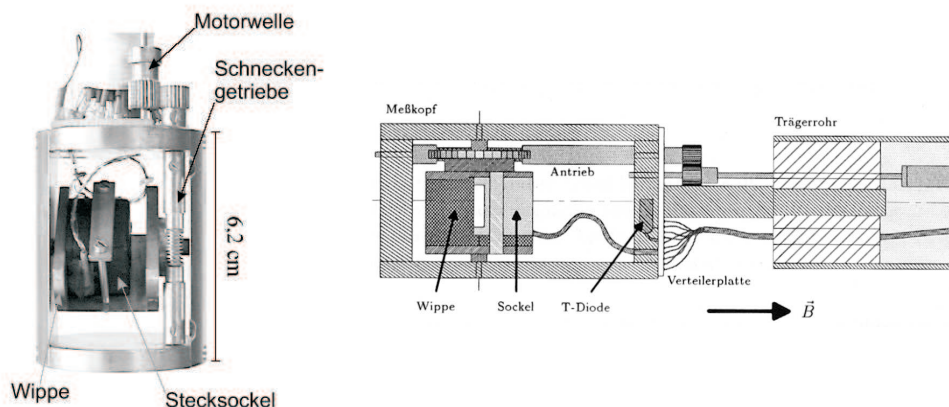
**Abbildung 6.1:** Skizze des verwendeten Grobaufbaus des Messsystems, bestehend aus Kryostaten, Probenstab und dem verwendeten Messaufbau zur Mikro-hallmagnetometrie. Genauere Beschreibung im Text. Aus [46].

Die Messapparatur entspricht im Grundaufbau den Verhältnissen, wie sie in den Arbeiten von [46], [94] und [65] bereits beschrieben wurden (siehe Abbildung 6.1). Die Messungen wurden in einem kommerziellen Kryostatsystem des Typs Oxford Teslatron S10/12/64/13 durchgeführt. Zur Variation der Temperatur von 1.4 K bis auf 200 K und darüber wurde ein sogenanntes VTI (*Variable Temperature Inset*) benutzt. Ein rechnergesteuertes, supraleitendes Spulensystem erzeugt am Ort der Probe ein homogenes Magnetfeld mit einer maximalen Feldstärke von 10 T. Zum Einbringen der Probe in das Kryostatsystem wurde ein drehbarer Probenstab verwendet, welcher detailliert in der Arbeit von Schuh [65] beschrieben ist (siehe Abbildung 6.2). Dieser mechanisch drehbare Probenhalter bildete die Grundvoraussetzung zur optimalen und individuellen

Einjustierung der Probe in das Magnetfeld des Systems und zur Veränderung der Magnetfeldeinprägung von inplane-Feldern zu out-of-plane Feldern. Der Probenstab nimmt die Probe über einen 20-poligen Stecksockel, in dem der Chipcarrier mit der Probe eingesetzt wird, auf. Die elektrischen Messungen erfolgen durch vier digitale Lock-In Verstärker zur Messung von Hallspannungen bzw. dem Probenstrom. Außerdem wird ein Spannungsgenerator zum Anlegen einer Gatespannung und eine Konstantstromquelle benötigt. Mit der Stromquelle wird der Probe ein Niederfrequenz-Wechselstrom mit konstanter Amplitude (mit einem maximalen Nennstrom von  $50\mu\text{A}$ ) eingeprägt. Die Stromquelle wird von einem der vier Lock-In-Verstärker gesteuert (Master Lock-In). Bei den Messungen wurde bei unterschiedlichen Frequenzen versucht ein optimales Signal-Rausch Verhältnis zu erhalten. Im Kapitel 7 wird näher darauf eingegangen, welche Frequenzen bei den hier beschriebenen Messungen verwendet wurden. Die durch die Lock-In Verstärker ermittelten Messgrößen werden via einer RS232 Schnittstelle bzw. über ein Digitalmultimeter in einen Rechner eingespeist. Durch ein auf dem Messrechner installiertes Messprogramm können die wichtigsten Parameter zur Messung geregelt und die Messergebnisse aufgezeichnet und gespeichert werden.

Das bei allen beschriebenen Proben in dieser Arbeit notwendige Gate, konnte dazu benutzt werden, durch Anlegen einer positiven Spannung die Ladungsträgerkonzentration im darunter befindlichen 2DEG zu variieren. Bei einer erhöhten Ladungsträgerdichte ist auch in der Regel ein erhöhter Stromfluss durch die Probe möglich, wodurch auch die Hall-Spannung  $U_H$  steigt. Man kann also die Gatespannung zur Maximierung der Hallspannung verwenden. Für die Gatespannung wurden in dieser Arbeit Werte im Bereich  $U_{\text{Gate}} = 100\ldots 800\text{ mV}$  verwendet. Teilweise waren die verwendeten Proben und Strukturierungsmethoden so kritisch, daß eine Gatespannung generell notwendig war, um den Sensor überhaupt betreiben zu können. Zum genauen Anschluss der einzelnen verwendeten Probenkontakte wurde zunächst auf die, während der Probenpräparation bestimmten Daten zum Strompfad und für die Spannungskontakte zurückgegriffen und dementsprechend, bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Probenorientierung im Magnetfeld, der Einbau des Chipcarriers in den Probensockel so vorgenommen, daß die Probe optimal im Feld drehbar war und alle gewünschten Feldrichtungen eingestellt werden konnten. Da die Winkellagen der magnetischen Teilchen auf dem Hallsensor in dieser Arbeit beliebig sein konnten, musste dies bereits beim Einbau in den Probenstab berücksichtigt werden. Näheres zum Einbau ist im Kapitel 7 an Beispielen gezeigt.

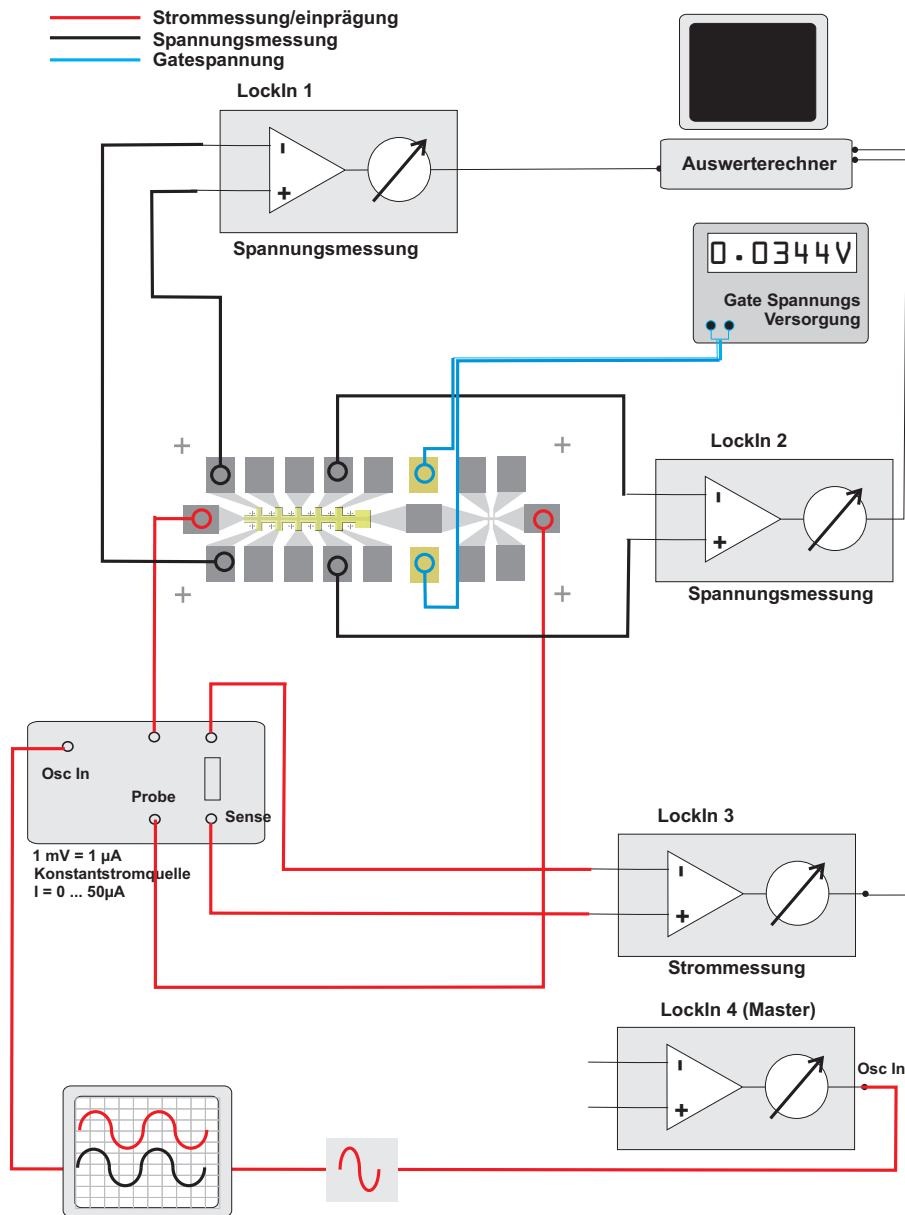
Einem typischen Ablauf einer Messprozedur, definiert vom Einbau zum Ausbau nach Messen der Probe, ging ein Testen der Verkabelung voran: Um zu



**Abbildung 6.2:** Kopf des verwendeten mechanisch drehbaren Probenstabes. Die Wippe trägt den Sockel der zur Aufnahme der Probe in einem Chip Carrier Gehäuse dient. Die Wippe ist durch eine Mechanik auch im eingebauten Zustand über eine am oberen Ende des Probenstabes angebrachte Drehvorrichtung in einem bestimmten Winkelbereich drehbar. Aus [65].

gewährleisten, daß das verwendete Messequipment fehlerfrei arbeitet, wurden zunächst bei Raumtemperatur vor Einbringen des Probenstabes in den Kryostaten, alle verwendeten Messkabel im Probenstab vor jeder Messung über die Schnellwahlschalterbox und mit Hilfe eines Multimeters auf Durchgang getestet. Aufgetretene Fehler konnten dann noch im warmen Zustand behoben werden und es wurde nicht unnötig Zeit und Helium beansprucht. Mit Hilfe der Stecksockelbox und einem Parameter-Analyzer wurde auch die Probe im warmen Zustand auf Durchgang geprüft werden.

Der hier beschriebene Messaufbau und die verwendete Messprozedur orientierte sich an den Erfahrungen von Rahm [46] und der allgemeinen Messmethodik von Mikrohallmessungen am Lehrstuhl. Die Übersicht in Abbildung 6.3 soll den speziellen, systematischen Aufbau der Messschaltung verdeutlichen. Die Versorgung der Gatespannung erfolgte über eine spezielle Gatespannungsversorgung (Netzteil), an der die Spannung eingestellt werden kann. Über ein gleichzeitig angeschlossenes Multimeter konnte die Gatespannung fein eingeregelt werden. Zur Temperaturmessung wurde die am Kryostat II befindliche Servicebox verwendet (in Abbildung 6.3 nicht eingezeichnet). Diese Servicebox wurde einerseits über ein Fischerkabel an den Probenstab und damit an die Temperaturmesssonde und andererseits über Spannungsabgriffe an ein Keithley-Multimeter angeschlossen. Die am Messplatz beiliegende Temperatur-Strom-



**Abbildung 6.3:** Schema zum verwendeten Messaufbau: Die Stromversorgung und -messung ist rot, die Gatespannungsversorgung blau und die Spannungsmessungen durch schwarze Verbindungen dargestellt. Die Lock-Ins und ihre Anschlüsse zur Probe, sind hier nur schematisch dargestellt; tatsächlich erfolgt der Anschluss über ein Steckbrett bzw. eine HF-dichte Verteilerbox.

Tabelle ermöglicht damit eine genaue Bestimmung der Temperatur in der Nähe der Probe. Die Kontrolle des Referenzstroms zum Signal erfolgt zusätzlich mit Hilfe eines Digitaloszilloskops (in Abbildung 6.3 aus Gründen der Übersichtlich-

keit nur schematisch angedeutet). Dazu wurde aus den betreffenden LockIn-Verstärkern aus den jeweiligen SIGMON Anschlüssen auf der Rückseite der Geräte, das jeweilige Signal an das Oszilloskop geführt. Somit war ein Vergleich von Signal und Strom und damit eine Anpassung bestimmter Messparameter zur Optimierung des Signals möglich.

Die Anschlüsse der LockIn-Verstärker zur Probe erfolgt entweder über ein Steckbrett im Rack des Kryostatmessplatzes oder über eine HF-dichte Verteilerbox. Zur Massenföhrung wurde auf Erfahrungen am Lehrstuhl zurückgegriffen, wie es ausführlich vor allem in [94] beschrieben wird. Zentral am Kryostaten wird ein sternförmig angeordneter Massepunkt verwendet, um versteckte Erdschleifen zu verhindern. Alle angeschlossenen elektronischen Komponenten, inklusive derjenigen, die Messsignale föhren, sind an diesem Punkt zentral auf Masse gesetzt. Damit zwischen den Geräten keine weiteren Masseverbindungen bestehen, sollten die Abschirmungen der Lock-In Verstärker Eingänge auf float liegen, d.h. nicht mit der Gehäusemasse verbunden sein [94].

Der Steuerstrom durch die Multihallbarstruktur wird vom Oszillator des Master-LockIns erzeugt und möglichst konstant für eine Messung gehalten. Probenströme lagen typischerweise bei 1 bis 20  $\mu\text{A}$ . Der typische Frequenzbereich für die Messungen lag bei ca. 17 Hz. Die Hallspannungsmessung erfolgte über die HF-dichte Verteilerbox (nicht in Abbildung 6.3 gezeigt) mit Hilfe von LockIn-Verstärkern. Diese waren jeweils auch über eine RS232 Schnittstelle an den Messrechner angeschlossen, mit dem die Messparameter wie Sweeprate, Messdauer usw. eingestellt und Messungen aufgenommen und gespeichert werden konnten. Zum genauen Ablauf der Messungen und weitere Angaben zu Einstellungen und zur Verwendung des drehbaren Probenhalters wird im Kapitel 7 genauer eingegangen.



## Kapitel 7

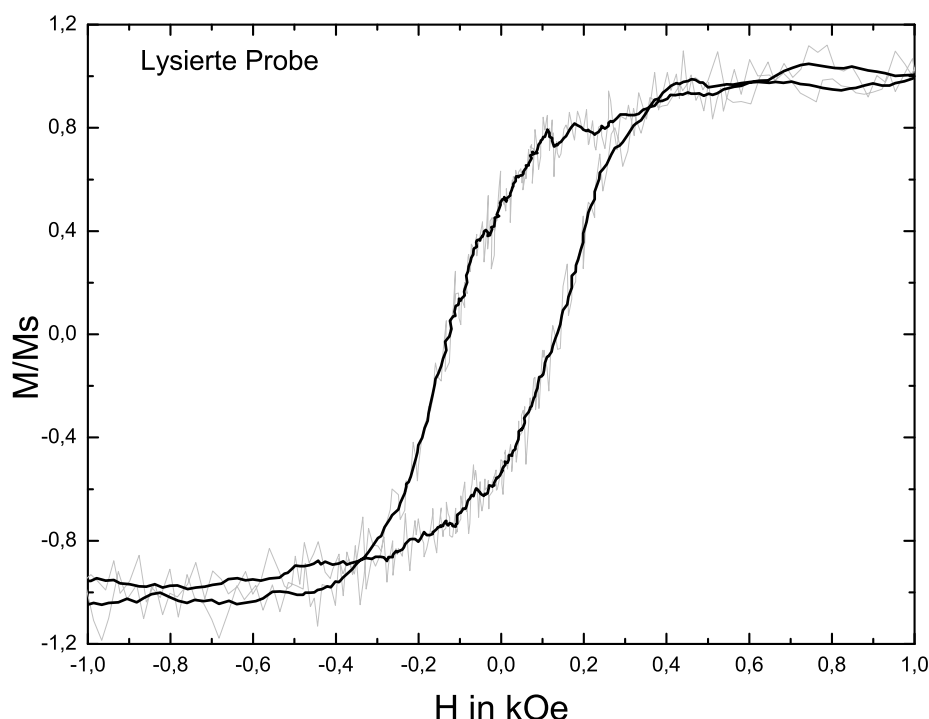
# Messungen und Ergebnisse

Hauptanliegen dieser Arbeit war vornehmlich die Bestimmung der mikromagnetischen Eigenschaften von Magnetosomenketten. Ein wichtiges Ziel bildete dabei die Messung von Hysteresekurven einzelner Magnetosomenketten mit Hilfe der Mikro-Hallmagnetometrie. Diesbezüglich war ein langer Weg mit einigen Vorarbeiten zu beschreiten, um im Rahmen der Messungen auf Mikro-Hallkreuzen die individuellen Hysteresen von Magnetosomenketten zu bestimmen. Schwierigkeiten lagen vor allem in der, im Kapitel zur Probenpräparation (Kapitel 4) dargestellten Problematik des genauen Positionierens der Ketten auf dem Sensor, der mehr oder weniger starken Verunreinigungen durch organisches Material und den unbekannten magnetischen Eigenschaften der Magnetosomenketten. Letztendlich konnten diese Schwierigkeiten auf ein akzeptables Maß minimiert werden. Dies war entscheidend dafür, die Messungen mit Hilfe der Methode der Mikro-Hallmagnetometrie tatsächlich durchführen zu können.

Neben den Mikrohallmessungen waren auch weitere physikalische Messmethoden in Anwendung, um zusätzlich Informationen zu den magnetischen Eigenschaften von magnetischen Bakterien zu erlangen. Hier sei vor allem die Magnetische Kraftmikroskopie (**Magnetic Force Magnetometry MFM**) und Messungen mit dem AGM (**Alternate Gradient Magnetometer**) erwähnt. Vor allem auf Letztere soll im kommenden Teilkapitel, vor der Beschreibung der eigentlichen Messungen, die mit der Methode der Mikro-Hallmagnetometrie durchgeführt wurden, eingegangen werden. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass bereits durch diese Messmethode, auf einige wichtige magnetische Eigenschaften der Ketten geschlossen werden kann.

## 7.1 Messungen mit dem Alternate Gradient Magnetometer

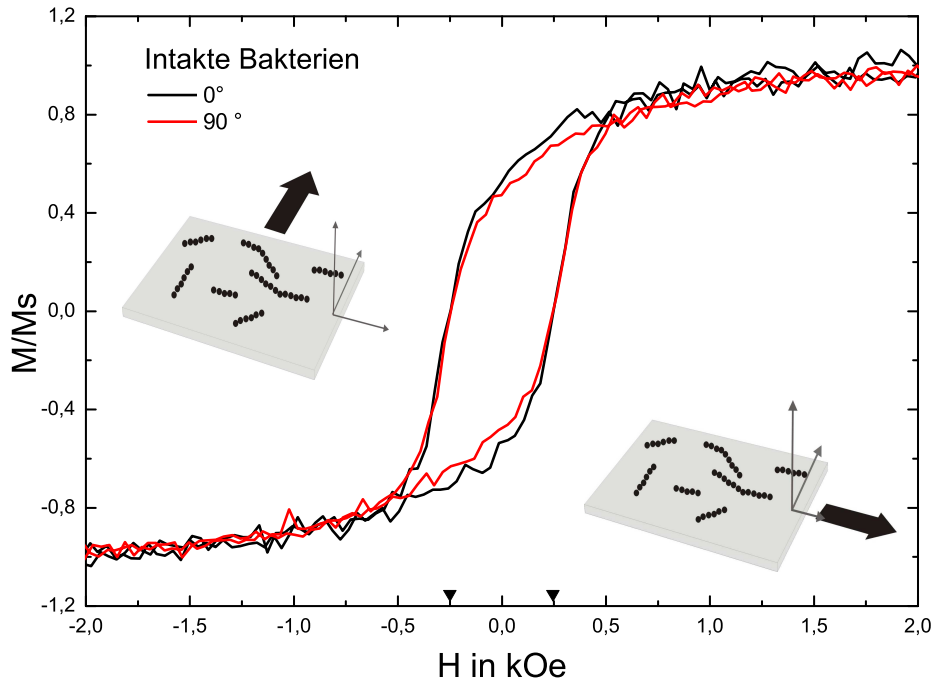
Während die Messungen mit mikrostrukturierten Hallkreuzen auf einzelne Magnetosomenketten abzielt, ermöglicht die Messung mit dem Wechselgradienten-Magnetometer (**Alternate Gradient Magnetometer**, AGM) die Ermittlung von magnetischen Eigenschaften einer großen Anzahl von Bakterien. Hier sind zunächst die individuellen Eigenschaften einzelner Ketten ohne entscheidende Bedeutung. Dennoch sind wichtige magnetische Eigenschaften bestimmbar. Durch dieses Verfahren erfolgt eine Mittelung aller Bakterien auf der Probe und erlaubt Rückschlüsse auf die magnetischen Eigenschaften einer großen Anzahl, also zum magnetischen Verhalten der Kultur als Ganzes. Der Aufbau und die Funktionsweise eines Wechselgradientenmagnetometers ist in [95] und [123] genauer beschrieben, hier wird nur kurz auf das Prinzip eingegangen. Verwendung fand das am Lehrstuhl Brack vorhandene AGM. Das Wechselgradientenmagnetometer besteht aus einem Elektromagneten, der zur Magnetisierung der Probe, das Anlegen eines homogenen, magnetischen Feldes im Bereich von  $-20$  und  $+20$  kOe gestattet. Während der Messung wird diesem homogenen Feld ein Gradientenfeld geringerer Stärke überlagert. Erzeugt wird das Gradientenfeld durch ein Paar von Helmholtzspulen. Durch das inhomogene Feld wird die, an einer Glaskapillare befestigte Probe ausgelenkt, aber nur wenn sie ein magnetisches Moment besitzt. Die Probe bildet zusammen mit der Glaskapillare und einem Piezoelement, an dem die Kapillare befestigt wird, ein schwingungsfähiges System. Vor der eigentlichen Messung wird die Frequenz des Wechselstromes, mit dem die Gradientenspulen betrieben werden, an die Eigenfrequenz dieses Systems angepaßt. Das bewirkt, dass die Amplitude des Meßsignals maximal wird. Über einen Lock-In-Verstärker wird die im Piezoelement entstehende Spannung aufgenommen und in einem Rechner weiterverarbeitet. Zur Präparation für Messungen am AGM war es notwendig, Zellen auf einen Träger abzuscheiden, der dann an der Glaskapillare befestigt werden konnte. Als Träger wurde jeweils eine GaAs-Substrat Probe mit Abmessungen von 3 mal 3 mm ohne Heterostruktur verwendet. Zellen aus einer Kultur mit normaler Zelldichte wurden bei 13.000 U/min zentrifugiert und in speziellem Puffer gewaschen, um die Verunreinigungen durch organische Reste im Medium zu minimieren. Jeweils 5  $\mu$ l aus einer angereicherten und gewaschenen Bakteriensuspension (intakte Bakterien) wurden mit einer  $\mu$ l-Pipette auf GaAs-Substrate übertragen. Die erhaltenen Ansätze wurden an Luft getrocknet. Die Probe wurde anschließend mit Reinstwasser gewaschen, so dass nur noch Bakterien, die auf der Oberfläche



**Abbildung 7.1:** *Hysterese einer auf GaAs abgeschiedenen und zufällig verteilten Ansammlung von Magnetosomenketten bestimmt mit dem Wechselgradientenmagnetometer (AGM). Die Bakterien wurden in diesem Fall auf der Probe lysiert. Die Koerzitivfeldstärke beträgt hier 130 Oe. Die Originalmessung (grau) wurde geglättet (schwarze Kurve).*

fixiert waren, auf dieser verblieben. Der Waschschrift entfernt einen großen Teil der ursprünglich abgeschiedenen Bakterien. Durch mehrfaches Schwenken der Probe in Reinstwasser, verbunden mit einem kurzen Ultraschall-Dip (weniger als 30 Sekunden), kann die Zahl der auf dem Substrat abgeschiedenen Bakterien nochmals stufenweise reduziert werden. Zusätzlich zu einer Probe mit intakten abgeschiedenen Bakterien, wurde auch eine mit Lysozym behandelte und gereinigte Magnetosomfraktion vorbereitet. Damit sollte untersucht werden, welchen Einfluss der Zustand der Magnetosomenfraktion<sup>1</sup> hat. Dazu wurden jeweils 5  $\mu\text{l}$  auf gereinigte GaAs-Substrate mit einer Mikroliterpipette abgeschieden. Die

<sup>1</sup>Hier wird einmal der Zustand in vivo, also bei intakten Bakterien oder in Form von lysierten Bakterien mit einzelnen Magnetosomenketten weitgehend ohne Zellreste verstanden.



**Abbildung 7.2:** *Hysteresekurve einer auf GaAs abgeschiedenen Suspension von intakten Bakterien, bestimmt mit einem Wechselgradienten-Magnetometer. Die Koerzitivfeldstärke beträgt hier ca. 250 Oe. Die Remanenz um die  $0,50 \pm 2$  deutet auf eine zufällige Verteilung der magnetischen Momente hin. In den Insets sind die jeweiligen Winkellagen des magnetischen Feldes (dicker schwarzer Pfeil) zu den zufälligen Anordnungen der Ketten (ohne Bakterienhülle dargestellt) veranschaulicht.*

Proben mit abgeschiedenen Bakterien wurden zusätzlich in Reinstwasser gewaschen, was weitere Verunreinigungen auf der Probe auf ein Minimum reduzierte. Zum Vergleich wurde außerdem auch eine nicht gewaschene Probe verwendet. Die Messungen mit dem Wechselgradienten-Magnetometer hatten damit drei unterschiedliche Probenansätze als Grundlage: ein GaAs-Träger mit intakten Bakterien, intakte auf dem Trägersubstrat gewaschene Bakterien und schließlich lysierte magnetische Bakterien, wo die Ketten außerhalb der Zelle vorlagen<sup>2</sup>. Für alle drei Ansätze wurden vorgereinigte GaAs-Proben als Substrat verwendet. Bei der Messung erscheint auch der diamagnetische Anteil des

<sup>2</sup>Alle verwendeten Bakterien waren vom Stamm *Magnetospirillum magnetotacticum*.

GaAs in der Hysteresekurve. Dieser wird durch nachträgliche Subtraktion von der Messkurve eliminiert. Teilweise ergaben die Messungen kein ausreichend starkes Signal, was auf zu geringe Zell- bzw. Magnetosomendichten auf den Proben zurückzuführen war. Um mehr Bakterien auf den Proben zu belassen, wurde vom Waschschrift abgesehen, so dass sich effektiv  $5\ \mu\text{l}$  Bakteriensuspension auf dem GaAs-Substrat befand. Die Zelldichten der Kulturen, die lysiert wurden, waren ähnlich hoch wie die der intakten Zellen. Die dabei erhaltenen Hysteresekurven sind in den Abbildungen 7.1 und 7.2 aufgeführt. Aufgetragen sind jeweils die normierte Magnetisierung  $\frac{M}{M_S}$  der Probe gegen das angelegte Feld  $H$ .

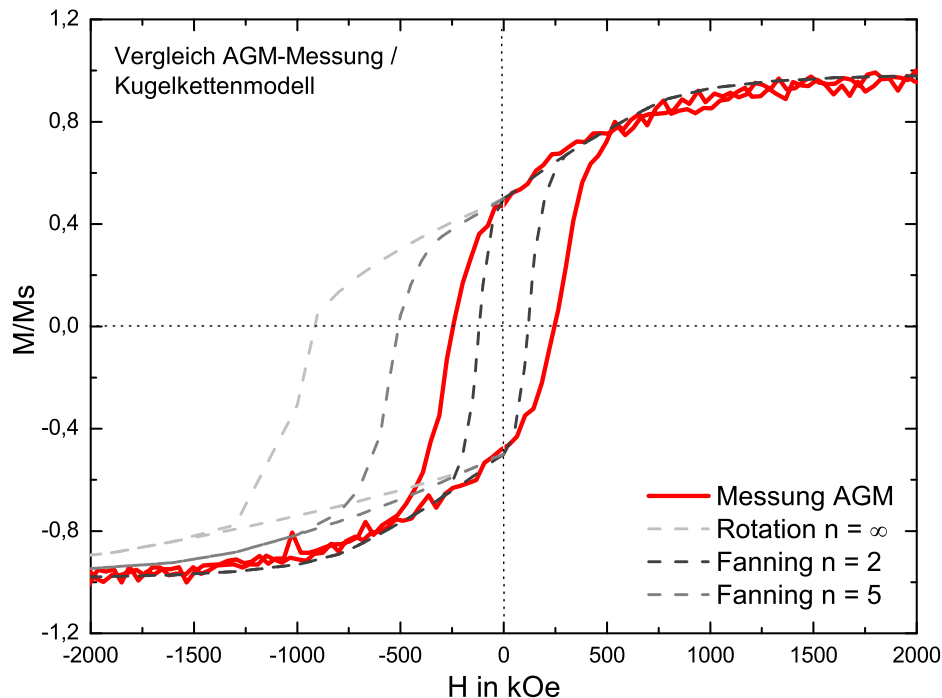
Die Signalstärke betrug  $5\ \mu\text{V}$ . Die Koerzitivfeldstärke der lysierten Probe beträgt ca.  $H_C = 130\ \text{Oe}$  bei einer Remanenz<sup>3</sup> von  $0,52 \pm 2$ . In der Abbildung 7.2 sind zwei Hysteresen von intakten Bakterien gegenübergestellt, die um  $90^\circ$  gedreht zueinander vermessen wurden. Die Koerzitivfeldstärken beider Kurven sind identisch (ca.  $250\ \text{Oe}$ ), die Remanenz der um  $90^\circ$  gedrehten Probe beträgt ca.  $0,47 \pm 2$  ( $0,52 \pm 2$  bei  $0^\circ$ ). Eine Remanenz von um die 50 % ( $0,50$ ) ist ein Hinweis auf eine zufällige Verteilung der magnetischen Momente. Sowohl intakte, als auch lysierte Proben weisen eine Remanenz um  $0,50$  auf. Der Unterschied liegt in einer deutlich kleineren Koerzitivfeldstärke bei der lysierten Probe. Außerdem weist diese eine kleinere Signalstärke (um Faktor 5) und zudem ein schlechteres Signal-Rauschverhältnis als die Probe mit intakten Bakterien auf. Dies lässt sich nur damit erklären, dass die Dichte an magnetischen Ketten im Falle der lysierten Bakterien deutlich geringer war.

Bei höheren Feldern spielen insbesondere Ummagnetisierungsprozesse innerhalb der Kette eine Rolle. Die Hysterese wird aber durch das Kollektiv der Bakteriensuspension auf der Probe bestimmt. Da die Bakterien durch den Trockungsprozess in einer organischen Matrix oder auf dem GaAs-Substrat fixiert sind, ist eine aktive Ausrichtung der Bakterien praktisch ausgeschlossen.

Aussagen zum mikromagnetischen Verhalten der einzelnen Magnetosomenketten zu treffen, ist mit dieser Methode schwer. Ein zur Beschreibung gut geeigneter theoretischer Ansatz ist das im Kapitel 5 bzw. 5.2 beschriebene *Kugelkettenmodell*. Wie dort genauer gezeigt, erhält man durch Minimierung der Gesamtenergie und unter Berücksichtigung der Kristall-Anisotropie, die Möglichkeit eine Aussage zum Hystereseverhalten zu treffen. Durch Aufaddierung einer Vielzahl von zufällig orientierten magnetischen Ketten, erhält man Hysteresekurven, die als Vergleich zu den Messungen in diesem Teilkapitel herangezogen

---

<sup>3</sup>Die angegebenen Remanenzen sind jeweils bezogen auf die normierte Sättigungsmagnetisierung zu 1.



**Abbildung 7.3:** Vergleich AGM-Messung mit Theorie (Kugelkettenmodell): Die grau gestrichelten Kurven stammen aus theoretischen Berechnungen zum Kugelkettenmodell aus [58]. Die durchgezogene, rote Linie stellt die Messung dar. Die beste Übereinstimmung mit der Theorie ergibt sich für den Mechanismus des Fanning ( $n=2$ ), aber bei deutlich unterschiedlichen Koerzitivfeldern.

werden können<sup>4</sup>. Die magnetische Fraktion und somit die Dichte der abgeschiedenen Magnetosomenketten war auf der lysierten Probe deutlich geringer. Auch hier finden sich aber deutliche Hinweise auf die statistische Verteilung der magnetischen Momente. Die Remanenz beträgt um die 0,5. Trotz nahezu gleichen Ausgangskonzentrationen an magnetischen Partikeln in den beiden Ansätzen hat die Waschprozedur deren Zahl insbesondere bei der Probe mit lysierten Bakterien verringert.

In der Abbildung 7.3 sind die theoretischen Kurven aus dem Kugelkettenmo-

<sup>4</sup>Die berechneten Werte der Hysteresekurven sind bei Kuo [58], unter anderem für Magnetit und für verschiedene Kettenlängen in Tabellen aufgeführt. Die beiden Ummagnetisierungsmoden, Fanning und parallele Rotation, finden dabei ebenfalls Berücksichtigung.

dell [58] mit der Hysterese, bestimmt aus der AGM-Messung, zum Vergleich in ein Diagramm eingetragen. Die generelle Form, sowohl der Theoretischen, als auch der Messkurve spiegeln die zufällige Verteilung der magnetischen Momente wieder. Die Form der Hysterese ist ein Hinweis auf zufällig verteilte Single Domain Partikel mit einer uniaxialen Anisotropie.

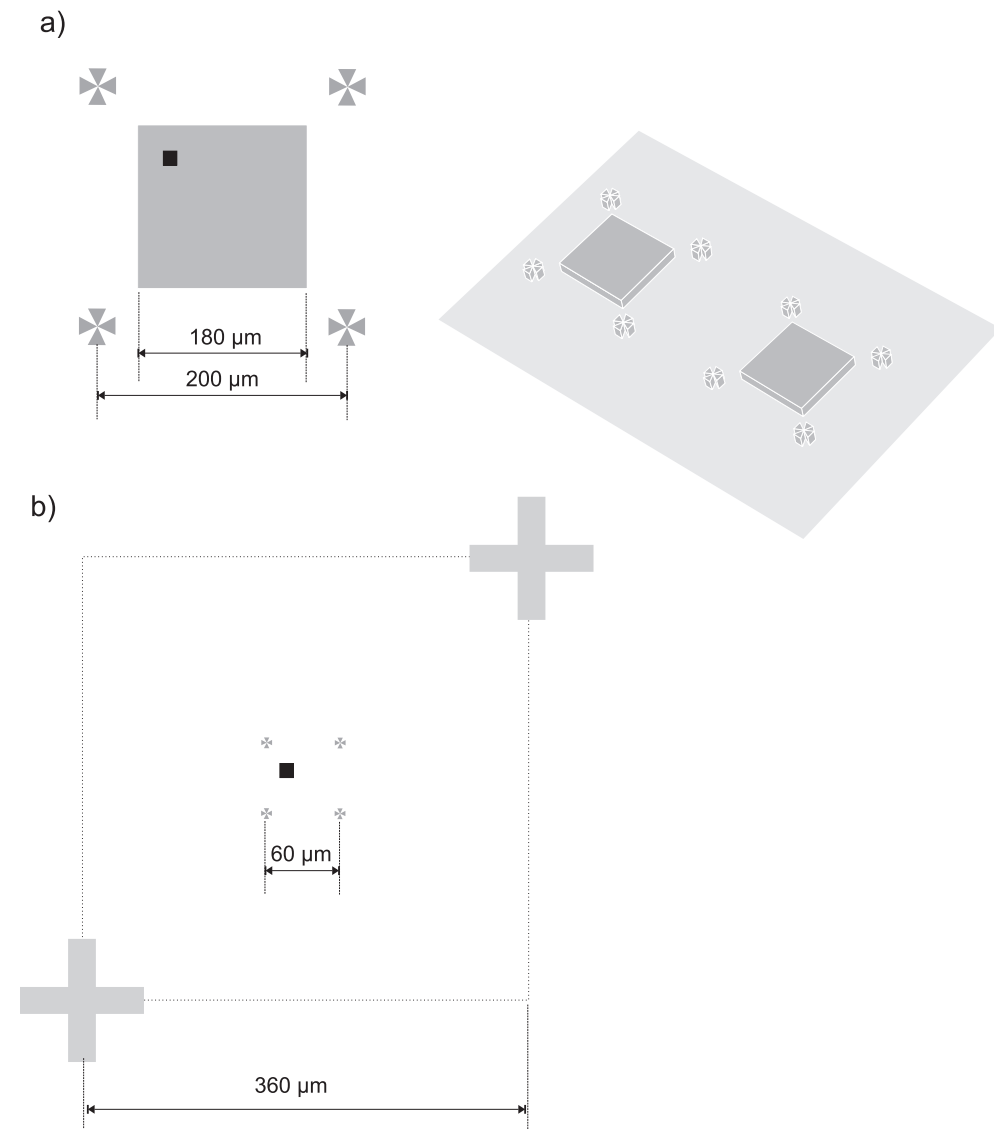
Insbesondere die theoretischen Hysteresen des Fanning-Mechanismus beschreiben die Messkurve bei größeren Felder ( $H$ ) am besten. Die Koerzitivfeldstärken für die angegebenen Aspektverhältnisse (Kettenlängen) von  $n=2$  und  $n=5$  im Falle des Fanning-Modus stimmen aber nicht mit der Messkurve überein. Die gemessene Koerzitivfeldstärke würde auf ein Aspektverhältnis von  $n=3$  hindeuten.

In [30] werden Hysteresen, gemessen bei Raumtemperatur, einer Probe magnetischer Bakterien (Bulk) vom Stamm MV-1 vorgestellt. Die dort angegebenen Werte für die Koerzitivfeldstärke bewegen sich zwischen 20 und 50 mT (200 bis 500 Oe). Die Koerzitivfeldstärken von 0,2 bis 0,3 kOe sind größer als der erwartete theoretische Wert von  $\sim 0,11$  kOe für zufällig orientiertes Single Domain Magnetit mit einer Orientierung der leichten Achse entlang der [111]-Richtung. Hier ist ein zusätzlicher Einfluss durch die Formanisotropie und die Kettenanordnung der Single Domain Partikel (Magnetosome) entlang der leichten [111]-Achse erkennbar. Daraus lässt sich schließen, dass die intrinsische magnetokristalline Formanisotropie wohl nicht die einzige bestimmende Quelle für das Koerzitivfeld sein kann [30].

Generell sind die beobachteten Koerzitivfeldstärken deutlich größer als das Erdmagnetfeld ( $\sim 0,05$  mT). Damit sind die Magnetosomenketten in ihrem magnetischen Verhalten unabhängig von den Änderungen und den beobachteten Polaritätswechseln des Erdmagnetfeldes in der geologischen Vergangenheit der Erde [30].

## 7.2 Rastersondenverfahren

Die Verfahren zum Abscheiden von Bakterien auf mikrostrukturierten Halbleiterproben, ermöglichen die gezielte Untersuchung einzelner Organismen. Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten und vorgestellten Methoden zum gezielten Abscheiden von Bakterien auf Halbleitern, machen es möglich, das gleiche Bakterium, gekennzeichnet und wiederauffindbar durch strukturierte Marken, mit verschiedenen physikalischen Verfahren zu untersuchen. Neben der Elektronenmikroskopie (siehe beispielsweise Abbildung 2.14 bzw. Kapitel 3 oder 4) bieten sich auch Rastersondenverfahren an. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit Hil-



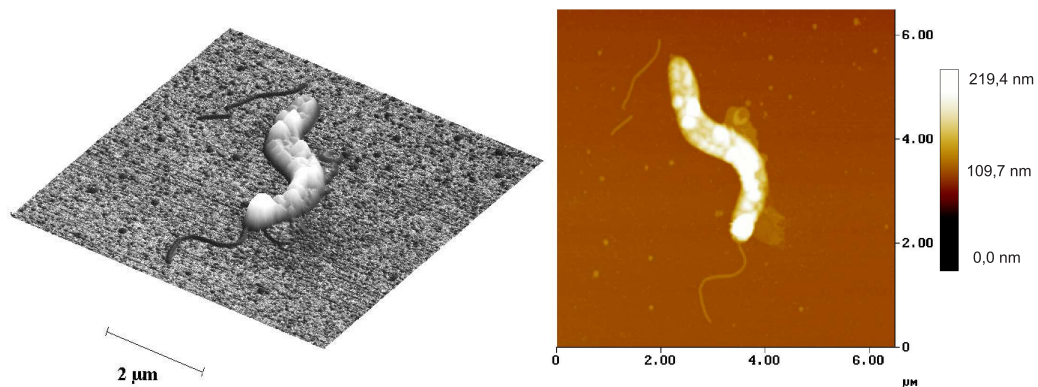
**Abbildung 7.4:** Schematische Darstellung zweier Beispiele von vorstrukturierten Proben, die zum gezielten Abscheiden und Wiederfinden von einzelnen abgeschiedenen Bakterien verwendet wurden. Die hier gezeigten Strukturen sind auf den jeweiligen Masken jeweils in horizontaler, als auch in vertikaler Richtung periodisch wiederholt. Typische Scanfeldgrößen von 10 µm sind in Form eines schwarzen quadratischen Feldes eingezeichnet.

fe der am Lehrstuhl vorhandenen Rastersondenverfahren (AFM: *Atomic Force Mikroscopy* und MFM: *Magnetic Force Microscopy*) auch Magnetische Bakterien untersucht. Dabei wurde auf komplexe Präparations- und Analyseverfahren der *biologischen* AFM-Methodik verzichtet, bei der biologische Proben in einem



Elektrolyten in vivo untersucht werden können. Interessant waren in dieser Arbeit insbesondere die magnetischen Eigenschaften der Ketten. Diese konnten auch bei immobilisierten Bakterien, die sich nicht im Medium befanden, untersucht werden. Bei den ersten Versuchen stellte sich heraus, dass grundsätzlich das Finden von Bakterien auf unstrukturierten Oberflächen mit Hilfe des kleinen Scanausschnittes des AFMs (ca.  $10\text{ }\mu\text{m}$ ), in Verbindung mit den verhältnismäßig langen Bildaufnahmezeiten, eine besondere Schwierigkeit darstellte. Mit strukturierten Proben als Grundlage und den in Kapitel 4 beschriebenen Abscheidetechniken, war es möglich, einzelne Bakterien abzuscheiden, Magnetosomen zu identifizieren und damit wiederholt und gezielt wieder anzufahren und zu untersuchen.

In Abbildung 7.4 ist ein Beispiel für eine verwendete Variante einer Vorstruk-



**Abbildung 7.5:** Rasterkraftmikroskopisches Bild eines Bakteriums auf einer Halbleiteroberfläche, links in Schrägansicht, rechts in Draufsicht (mit Angaben zur Höhe) dargestellt. Die Größe des Scanfeldes betrug  $6,5\mu\text{m} \times 6,5\mu\text{m}$ . Man erkennt die bipolare Begeißelung des Bakteriums vom Stamm *Magnetospirillum magnetotacticum*. Die wellige Form der Oberfläche des Bakteriums im linken Bild ist als Messartefakt auf die flüssige Konsistenz des Bakterieninneren zurück zu führen. Bild aufgenommen durch R. Pulwey.

turierung der Probe gezeigt. Auf dem Halbleitersubstrat (ohne 2DEG) wurde mit Hilfe von fotolithografischen Methoden, Strukturen auf die Probe gebracht. Im Fall a) in Abbildung 7.4 stellt die effektiv nutzbare, da durch Justiermarken umschlossene Fläche eine Mesastruktur dar, d.h. die Fläche ist erhaben zum Rest der Probe. Die Größe beträgt hier  $180\text{ }\mu\text{m}$ . Im Fall b) in Abbildung 7.4 wird die effektiv nutzbare Fläche durch die inneren Justiermarken, im Abstand von  $60\text{ }\mu\text{m}$ , definiert. Besonders die Struktur in b) eignet sich für die Rasterson-

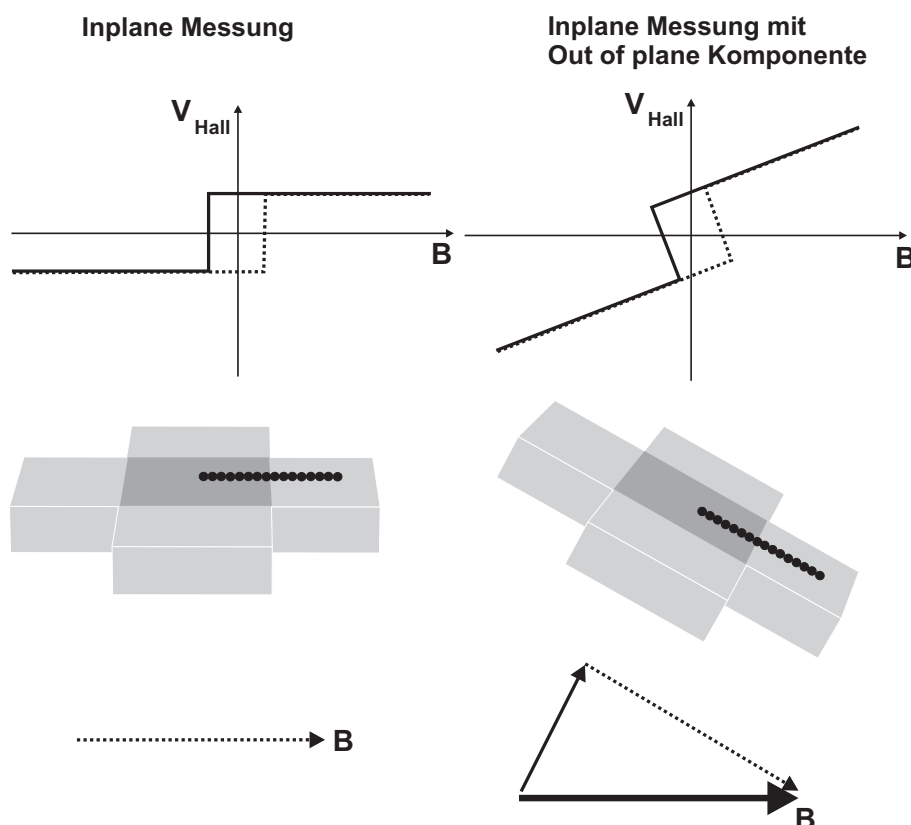
denverfahren, wegen der kleineren Strukturgrößen und ihrer Planheit. In beiden Strukturen ist zur Veranschaulichung der Größenverhältnisse ein  $10\text{ }\mu\text{m}$  großes, quadratisches schwarzes Feld (Abscheide- oder Scanfeldgröße) eingezeichnet.

In Abbildung 7.5 ist ein AFM-Bild eines Bakteriums vom Stamm *Magnetospirillum magnetotacticum*, auf GaAs abgeschieden, in Schräg- und Draufsicht gezeigt. Die Größe des Scanfeldes betrug hier  $6,5\text{ }\mu\text{m}$  bei einer Scan-Rate von  $0,9084\text{ Hz}$  (Samples 256 / Data scale  $219,4\text{ nm}$ ). Mit dieser rein topografischen Information aus dem AFM-Bild kann man die bipolare Begeiselung des Bakteriums erkennen. Weitere Details, insbesondere aus dem Zellinneren sind aus den topografischen Informationen normalerweise nicht erkennbar. Ist das Bakterium praktisch komplett dehydriert, können auch die Magnetosomen aufgelöst werden. Die hier nicht in Bildern aufgeführten MFM-Messungen deuteten auf eine senkrecht zur Oberfläche orientierte Magnetisierung der Magnetosomen hin. Dies entspricht also nicht wie durch die natürliche Orientierung vermutet, einer Ausrichtung der Magnetisierung entlang der Kettenachse. Dies konnte durch die Messungen mit der Methode der Mikro-Hallmagnetometrie verifiziert werden. Einzelne Magnetosomen konnten mit dem MFM nicht aufgelöst werden, aber die Kontrastverhältnisse deuteten auf ein vergleichsweise starkes magnetisches Signal hin.

### 7.3 Messungen mit Mikro-Hallmagnetometrie

Eines der wichtigsten Ziele dieser Arbeit war die Bestimmung des mikromagnetischen Verhaltens einer einzelnen Magnetosomenkette mit Hilfe der Mikro-Hallmagnetometrie. Die Ergebnisse der Messungen, die mit dieser physikalischen Methode ermittelt werden konnten, sollen nun im Folgenden vorgestellt werden. Zuvor wird aber noch auf die Auswertung der Rohdaten und kurz auf die elektrische Charakterisierung der verwendeten 2DEG Proben eingegangen. Um die Messungen authentisch zu belassen, wurde darauf verzichtet, weitere Berechnungen an den Messungen durchzuführen: Unter anderem wurden die Abszissen nicht in die jeweiligen magnetischen Einheiten umgerechnet, um die tatsächliche Signalstärke der Messungen besser beurteilen zu können. Auf weitere Aspekte hierzu wird konkret in den jeweiligen Abschnitten eingegangen.

Die durch viele, erst zu entwickelnde Verfahren gekennzeichnete Probenpräparation machte es schwierig, in kurzer Zeit Proben herzustellen und dann mit den Messungen verhältnismässig rasch Ergebnisse zu erhalten. Erst nachdem alle Hindernisse überwunden werden konnten, war es möglich, mit den eigent-



**Abbildung 7.6:** Bei einer reinen In-Plane-Messung ergibt sich keine zusätzliche Steigung in  $V_H$  (linke Seite). Ist noch eine Out-of-plane- Komponente z.B. durch versetzten Einbau der Probe in das Magnetfeld vorhanden, so ist die Hysterese mit einer zusätzlichen linearen Spannung überlagert.

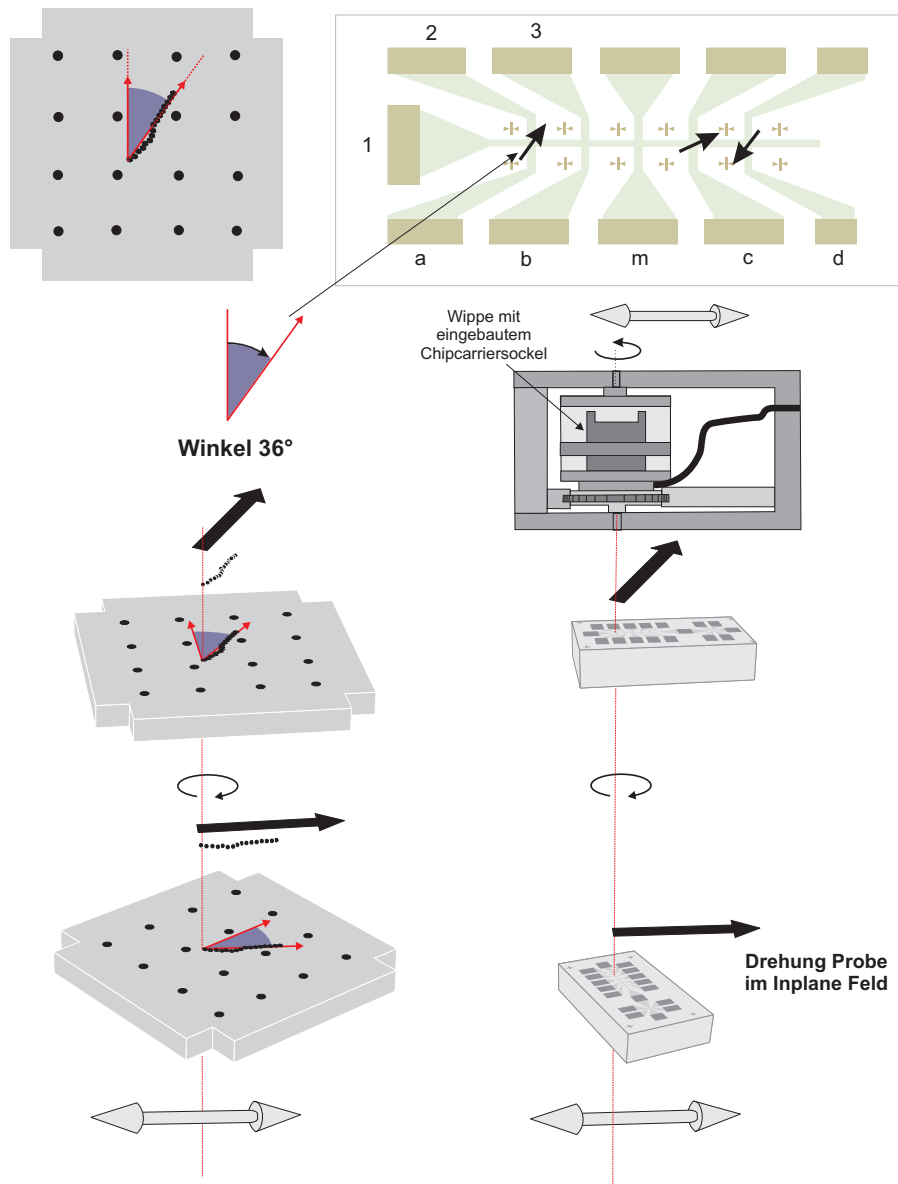
lichen Messungen zu beginnen. Folglich konnte in dieser Arbeit vor allem die Funktionsweise der Mikro-Hallmagnetometrie an magnetischen Bakterien demonstriert und erste Messungen durchgeführt werden. Auch wenn die hier vorgestellten Messungen die ersten Schritte in diese Richtung darstellen, geben sie bereits einen interessanten Einblick in das Hysterese- und mikromagnetische Verhalten einzelner Magnetosomenketten, wie sie mit anderen magnetischen Verfahren kaum bzw. nicht erreicht werden können.

### 7.3.1 Grundlagen der Messung und Aufbereitung der Daten

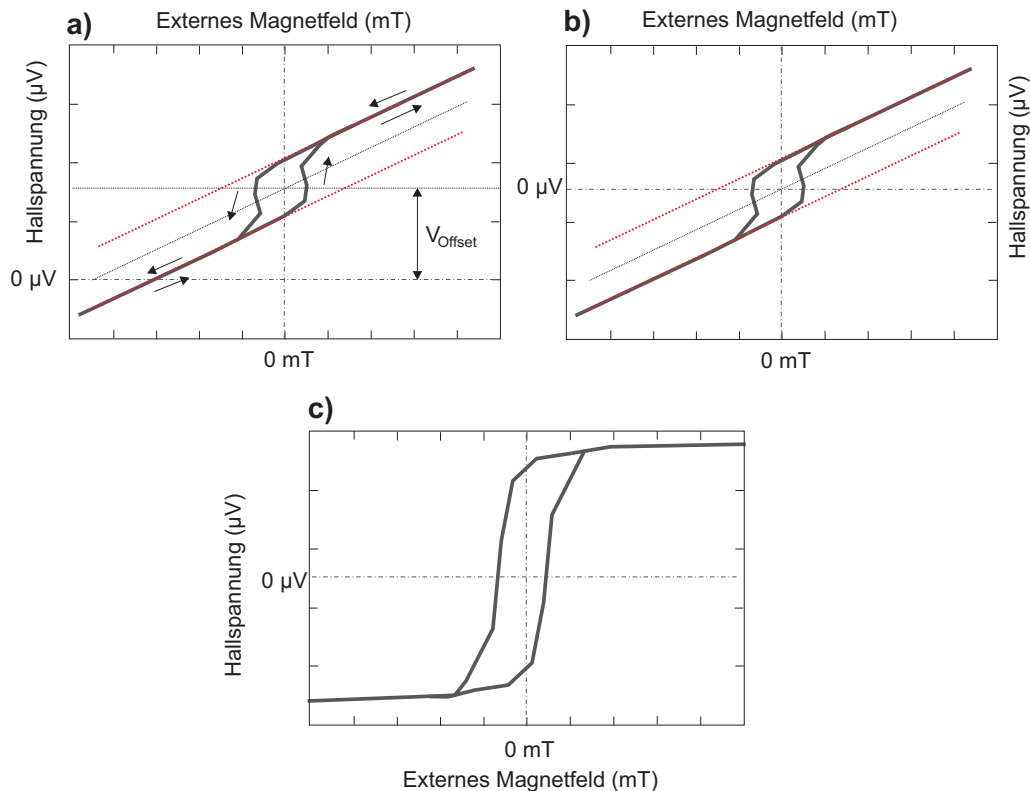
Alle Messungen wurden bei tiefen Temperaturen im Bereich von 1,4 bis ca. 140 Kelvin durchgeführt. Dabei wurde ein Helium-Badkryostatsystem der Firma Oxford verwendet (siehe Kapitel 6). Eine Tieftemperaturmessung am Helium-Kryostaten verläuft grundsätzlich nach folgendem Schema. Zuerst erfolgt der

Einbau des Chipcarriers mit der Probe<sup>5</sup> in den drehbaren Probenstab. Der Einbau erfolgt zunächst so, dass das angelegte Magnetfeld in-plane in Probenebene angelegt und verändert werden kann. Alternativ kann der Probe durch senkrechten Einbau der Wippe (mit Chipcarrier und Probe) ein out-of plane Feld eingeprägt werden (siehe Abbildung 7.10). Im Falle eines Anlegens des Magnetfeldes in der Probenebene (in-plane) musste wie folgt vorgegangen werden: Nachdem die Winkellage der Bakterien im Rahmen des Probenpräparationsprozesses ermittelt wurde, konnten über die drehbare Wippe des Probenstabes die jeweiligen Winkellagen eingestellt werden. Hierzu dienten schematische Skizzen der Winkellage, der auf den einzelnen Hallkreuzen abgeschiedenen Ketten. In Abbildung 7.7 ist dies schematisch gezeigt. Nach dem Einbau des Chipcarriers mit der Probe wurde der Probenstab bei Raumtemperatur getestet und in das Kryosystem eingebaut. Vorher mussten sämtliche Anschlüsse geerdet werden, um einen Potentialausgleich zu ermöglichen. Nach dem langsamen Einbringen des Probenstabes in das System kann durch Zuhilfenahme des VTI (Variable Temperature Inset) die Probe auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. Ist die Temperatur erreicht, ist es notwendig die Kontakte ein weiteres Mal, bei tiefen Temperaturen, zu testen. Selbst bei guten Leitungseigenschaften der Probe bei Raumtemperatur, kam es teilweise zu einem Ausfall der Kontakte bei tiefen Temperaturen. Durch Anlegen einer Gatespannung konnte die Ladungsträgerdichte im 2DEG eingestellt und teilweise die elektrische Durchlässigkeit der Probe überhaupt erst ermöglicht werden. Aus diesem Grund ist bei den Messungen auch immer die verwendete Gatespannung angegeben. Die Proben waren teilweise sehr hochohmig. Der Probenstrom war bei den einzelnen Messungen verschieden und wird jeweils bei den entsprechenden Messungen gesondert aufgeführt. Zur konsistenten Darstellung der Messkurven, wird die magnetische Flussdichte der supraleitenden Spule in Tesla angegeben. Die Probe befindet sich innerhalb der Spule umgeben von 4-He. Dabei gilt zur Umrechnung auf andere magnetische Einheiten die Angaben wie in [65] und [46] beschrieben:  $1 \text{ mT} = 10 \text{ G}$  und entsprechend  $10 \text{ Oe} = \frac{1}{4\pi} \cdot 10^4 \text{ A/m}$ . Wie bereits im Teilkapitel 2.6.1 beschrieben, wird mit der Methode der Mikro-Hallmagnetometrie nicht direkt die Magnetisierung, sondern die z-Komponente des *Streufeldes* eines magnetischen Teilchens bestimmt. Diese Messungen des Streufeldes lassen Rückschlüsse auf die Magnetisierung und die Domänenstruktur der magnetischen Teilchen zu. Nach [65] ist das am Messsystem Kryostat II tatsächlich anliegende Magnetfeld, erzeugt durch die supraleitenden Magnetfeldspulen, nicht komplett

<sup>5</sup>Die auf jeweils eine einzelne Multihallbarstruktur reduzierte Probe, wird immer unversetzt und möglichst parallel zu den Chipcarrierseiten eingebaut. Außerdem sollte darauf geachtet werden, dass die Probe möglichst plan im Chipcarrier eingeklebt wird.



**Abbildung 7.7:** Schematische Darstellung des winkelabhängigen Einbaus der fertigen Proben in den drehbaren Probenstab, abhängig von der Lage der Kette zur Strompfadachse. Um tatsächlich gewährleisten zu können, dass die Kette in-plane magnetisiert wird, muss die Orientierung und Lage der Kette auf der Halbleiter bekannt und beim Einbau in den Probenstab berücksichtigt werden. Der beim Ausmessprozess ermittelte Winkel der Kette zur Strompfadachse wird in die Drehung der Wippe im drehbaren Probenstab umgerechnet (links: Darstellung auf Mesaebene, rechts: Probenebene).



**Abbildung 7.8:** Von den Rohdaten zur Hysterese: Die Aufbereitung der Rohdaten zur fertigen Hysterese wird analog wie in [46] und [94] vorgenommen. a) Nach Ermittlung und Subtraktion der Offsetspannung erfolgt b) die Subtraktion der Fitgerade für Up und Downsweep. c) Nach Reskalierung und eventueller Umrechnung der Achsen erhält man die fertige Hysterese.

mit dem durch den Spulenstrom vorgegebenen Magnetfeld identisch. Ursächlich verbunden mit dem Pinning von Flussschläuchen ist das tatsächliche Feld kleiner. Die Abweichung hängt von der Größe des Feldes ab. Bei einer Feldänderung im Bereich von  $\pm 100$  mT beträgt die Feldabweichung  $\Delta B = 0.7$  mT. Für die Messpraxis wird deshalb empfohlen, dass Umschaltprozesse nur innerhalb eines Sweepbereiches von  $\pm 100$  bis  $\pm 150$  mT gemessen werden sollten. Diese Erfahrungen wurden auch in dieser Arbeit berücksichtigt.

Von den korrigierten Messwerten muss - wie bereits erwähnt - der Anteil  $U_{\text{Hall}}^{\text{Ext}}$  der durch das äußere Feld verursacht wird, subtrahiert werden. Dazu muss man diesen Anteil durch Messung an einem Referenzkreuz ohne magnetisches Partikel auf der aktiven Fläche bestimmen oder man nimmt einen linearen

Zusammenhang zwischen  $U_{Hall}^{Ext}$  und dem externen Feld an<sup>6</sup>. Mit der Steigung  $\Delta U_{Hall} / \Delta B$  der Messkurve ist auch der Hallkoeffizient  $\alpha$  verknüpft. Damit ist eine Umrechnung der Hallspannung (nach Subtraktion des durch das externe Feld verursachten Anteils) in das magnetfeldabhängige Streufeld des Teilchens möglich. Durch die Messung mit Hilfe der Mikro-Hallmagnetometrie erhält man noch keine fertigen Hysteresekurven. Da jeweils noch senkrechte Komponenten und das eingeprägte äußere magnetische Feld in den Messungen enthalten sind, müssen diese aus den Rohdaten herausgerechnet werden. Je nach Winkellage der Probe zum angelegten Feld, werden Anteile des externen Magnetfeldes mitgemessen. Dies bewirkt eine mehr oder minder stark steigende Hallgerade. Diese Komponente muss bestimmt und von den Werten abgezogen werden. Dies ist in Abbildung 7.8 schematisch dargestellt. Nach Auftragung der Rohdaten wird der Anteil des äußeren Feldes und die u.U. auftretende Offset-Spannung von den Werten abgezogen. Nach einer eventuellen Umrechnung der y-Achse erhält man die fertige Hysterese.

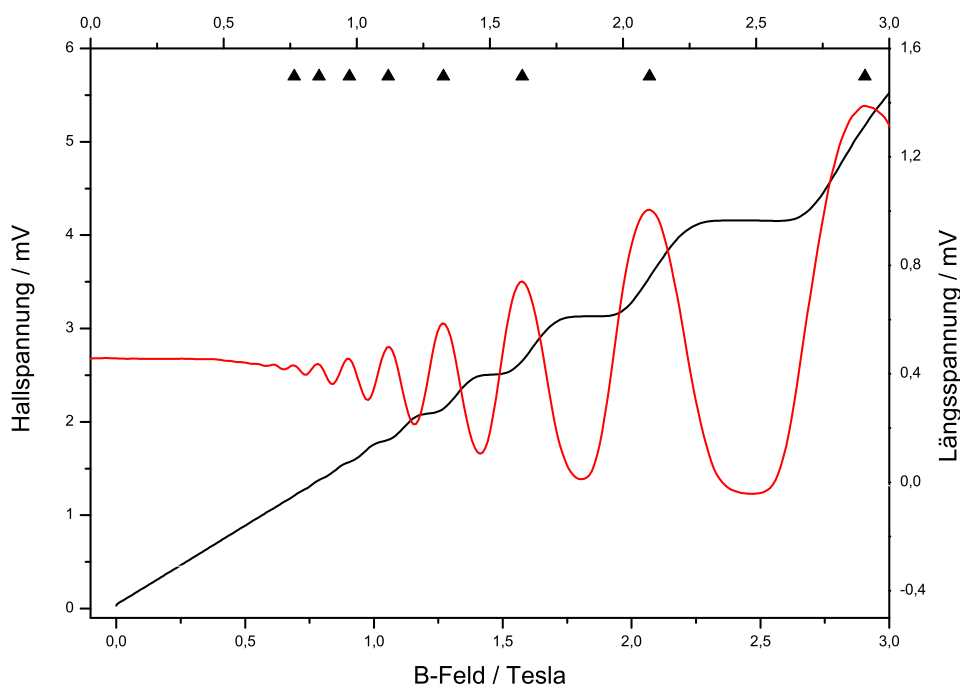
### 7.3.2 Charakterisierung der Hallproben

In dieser Arbeit wurden bei der Herstellung der Hallproben auf identische Heterosubstrate zurückgegriffen, die am Institut in der Arbeitsgruppe Prof. Wegscheider gewachsen wurden. Um diese Proben zu charakterisieren, wurden elementare Längs- und Hallspannungsmessungen an eingeschränkten und nicht eingeschränkten Kreuzen durchgeführt, um aus den Messgraphen grundlegende Größen der Halbleiterproben wie Beweglichkeit und Ladungsträgerdichten zu bestimmen.

Durch verschiedene Messansätze mit unterschiedlich einjustierten Parametern, wie Gatespannung, Sweeprate etc., wurden die optimalen Bedingungen zur Messung der in dieser Arbeit hergestellten Hallproben ermittelt. Aufgebaut wurde dabei auf der Erfahrung und den Erkenntnissen, die durch Messungen mit der Methode der Mikro-Hallmagnetometrie am Lehrstuhl gewonnen wurden, wie sie auch in [46], [94] beschrieben sind.

Die Abbildung 7.9 zeigt beispielhaft eine Messung im Hochfeldbereich bis 3 Tesla. Es treten in der Längsspannung Shubnikov-de-Haas-Oszillationen auf. Die Hallspannung weist die typischen Hallplateaus im Hochfeld ab etwa 1 Tesla auf. Aus der Periodizität der Minima der Shubnikov-de-Haas Oszillationen bzw. aus der Steigung der Hallspannungsgeraden im linearen Bereich bis ca. 1 Tesla lassen

<sup>6</sup>Dies ist nur gerechtfertigt, wenn im interessanten Messbereich kein letztes Hallplateau auftritt [46].



**Abbildung 7.9:** Messungen im Hochfeld bis 3 T an einem nicht eingeschränkten Kreuz. Der Strom betrug  $1\mu\text{A}$  bei einer Sweep-rate von 0,01. Die schwarze Kurve ist die Hallspannungsmessung, die rote Kurve die Längsspannung, zu der die Skala oben und rechts zuzuordnen ist. Die schwarzen Dreiecke kennzeichnen Magnetfeldwerte, an denen der Längswiderstand Minima aufweist.

sich Beweglichkeiten und Ladungsträgerdichten für die entsprechenden Werte von Gatespannung und Stromstärke ermitteln.

Diese Probe hat den kompletten Probenpräparationszyklus durchlaufen, d.h. dass an dieser Probe ebenso Abscheidung und Einbettung von Bakterien vorgenommen wurden. Der einzige Unterschied liegt darin, dass die Messungen an einem nicht eingeschränkten Kreuz durchgeführt wurden. Die Gatespannung betrug in diesem Fall 300 mV, der Probenstrom lag bei  $1\mu\text{A}$ . Es wurde in beide Feldrichtungen bis 3 Tesla gesweept, in Abbildung 7.9 ist nur eine Richtung gezeigt. Alternativ wurde an anderen Proben auch an eingeschränkten Kreuzen Hallspannungs- und Längsspannungskurven zur Probencharakterisierung aufgenommen. Es wurden Magnetfeldsweeps von -5 bis 5 Tesla gefahren und bei gleicher Gatespannung von 300 mV bei variablen Probenströmen die Hallspannungen gemessen.



Es war teilweise möglich auch ohne angelegter Gatespannung ein Signal zu erhalten. Abhängig von der Gatespannung, konnte ein Offset zur Hallspannung beobachtet werden, der mit steigender Stromstärke zunahm. Der Offset lag im Bereich von  $50 \mu\text{V}$  bei  $500 \text{ nA}$  Strom. Dies fand bei der Auswertung und Auftragung der Hysteresemessung Berücksichtigung.

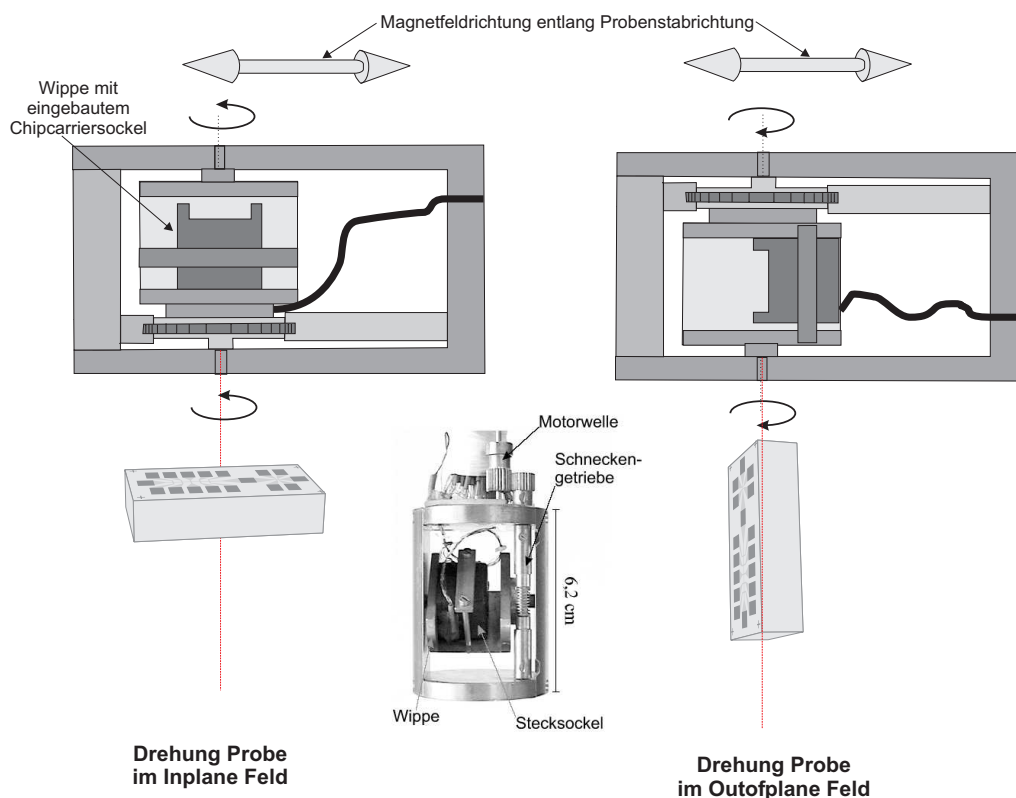
### 7.3.3 In-plane Messungen

Die magnetische Ausrichtung der Magnetosome einer intakten Magnetosomenketten<sup>7</sup> liegt entlang der Kettenachse und wurde deshalb in der Probenebene erwartet. Aus diesem Grund wurden zunächst die Proben, unter Berücksichtigung der Kettenwinkellage zum Strompfad so in den drehbaren Probenhalter eingebaut, dass eine Variation des Feldes in plane durchgeführt werden konnte. Das für den Ummagnetisierungsprozess und zum Durchfahren der magnetischen Hysteresis notwendige äußere Feld konnte somit in der Probenebene (in-plane) angelegt werden. Die beiden Einbauvarianten für den drehbaren Probenstab sind in der Abbildung 7.10 verdeutlicht. Im Out of plane Fall wird der Chipcarriersockel mit der Probe senkrecht zum äußeren Feld, das entlang der Probenstabachse angelegt werden kann, eingebaut. Im Fall von In-plane-Messungen musste das äußere Feld so an die Winkellagen der Magnetosomenketten in der Probenebene angepasst werden, dass es parallel zur Kettenachse der zu messenden Magnetosomenketten angelegt werden konnte. Dies wurde bereits in der Abbildung 7.7 veranschaulicht. Beim Einbau musste deshalb zusätzlich berücksichtigt werden, dass die durch den drehbaren Probenstab möglichen Winkelbereiche auch tatsächlich die Winkellage der Kette auf der Probe trafen. Die während der Probenpräparation ermittelten Winkellagen der Ketten beziehen sich auf die jeweilige Achse entlang der Hallspannungsabgriffe. Der Einbau der Chipcarrier mit den Proben erfolgte so, dass in plane die Richtung der Kette entlang des Magnetfeldes (Probenstabachse) eingerichtet werden konnte.

Die Signalparameter wurden in Absprache und mit Unterstützung von M. Rahm und den am Lehrstuhl gesammelten Erfahrungen im Rahmen der Mikro-Hallmagnetometrie gewählt. Bei den Messungen an den ersten Proben wurden zunächst die Einflüsse verschiedener Parameter auf das Messsignal überprüft, so dass die Messparameter an die speziellen Verhältnisse der hier vorliegenden Proben angepasst und Messerfahrung gesammelt werden konnte. Um die Einflüsse von Stromstärke und Gatespannung zu überprüfen wurden sogenannte Timesweeps gefahren, d.h. bei gleichbleibendem Magnetfeld wurden Span-

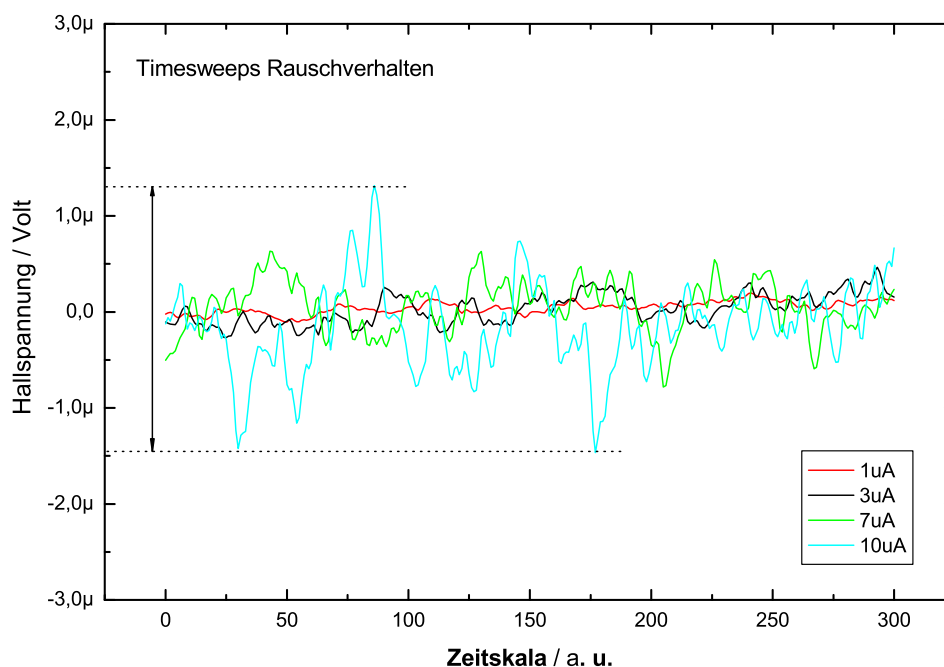
---

<sup>7</sup>Dies bezieht sich insbesondere auf die Bedingungen, dass die Magnetosomenmembran intakt und die Kettenachse entlang der leichten  $\langle 111 \rangle$ -Richtung von Magnetit ausgerichtet ist.



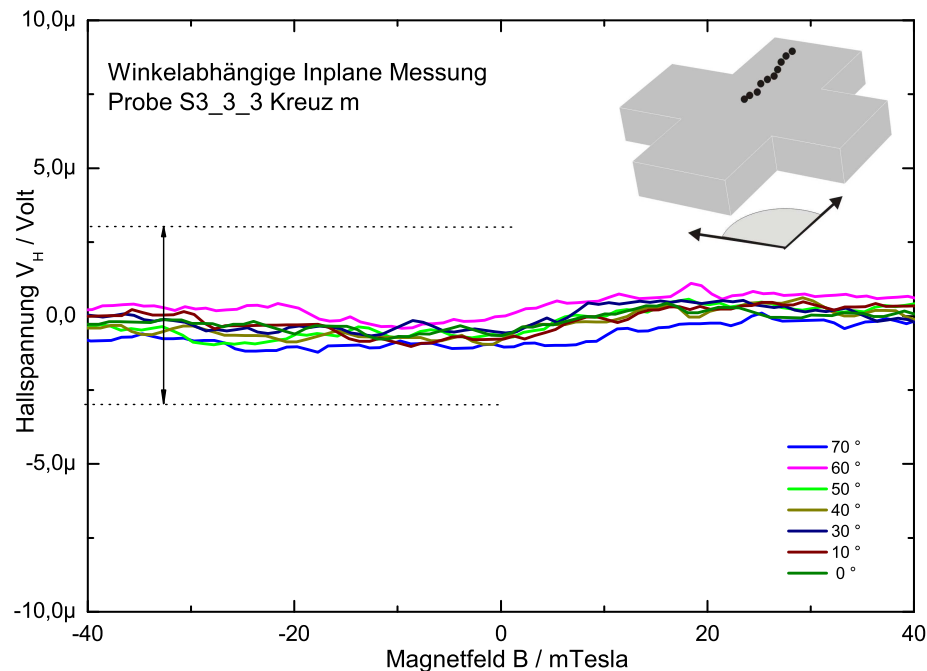
**Abbildung 7.10:** Einbau der Probe in plane zum Anlegen eines Feldes in der Probenebene im Vergleich zum Einbau out-of-plane. Der drehbare Probenhalter bietet die Möglichkeit, den Chipcarriersockel in zwei Varianten zu verbauen. Je nach Winkellage der Kette auf der Probe muss der Einbau für In-plane-Messungen so erfolgen, dass das Magnetfeld (=Probenstabachse) entlang der Kettenachse ausgerichtet werden kann. Näheres zum In-plane-Einbau wurde bereits in Abbildung 7.7 beschrieben.

nungswerte zu verschiedenen Zeiten aufgenommen. Die Abbildung 7.11 zeigt Timesweeps bei verschiedenen Stromstärken. Durch Variation verschiedener Probenparameter, wie hier der Stromstärke im Timesweep, konnten die optimalen Parameter ermittelt und Einflüsse eingeschätzt werden. Man erkennt, dass die Rauschamplitude - wie zu erwarten war - mit steigender Stromstärke zunimmt. Bei  $10\ \mu\text{A}$  Probenstrom liegt sie bei ca.  $2,8\ \mu\text{V}$ , bei  $1\ \mu\text{A}$  Probenstrom bei unter  $0,3\ \mu\text{V}$ . Die Rauschamplituden liegen somit bei optimal gewählten Parametern, deutlich unterhalb der typischen zu erwartenden Signalhöhen von magnetischen Sprungsignalen von ca.  $6\ \mu\text{V}$ . Die Messungen in Abbildung 7.11 wurden bei vergleichsweise hohen Temperaturen von  $140\ \text{K}$  gemessen (Gate-spannung  $700\ \text{mV}$ ). Die Messung wurde an einem eingeschränkten Kreuz mit



**Abbildung 7.11:** *Beispiel zur Signaloptimierung: Zeitliche Entwicklung der Hallspannung bei konstantem Magnetfeld bei verschiedenen Stromstärken. Man erkennt eine Abnahme der maximalen Rauschamplitude bei geringeren Stromstärken.*

ca. 700 nm Strukturbreite durchgeführt. Die später bei Messungen gewählten Parameter, wie beispielsweise die Stromstärke, basieren auf diesen Erfahrungen und stellen meist Kompromisswerte dar. In Abbildung 7.12 ist ein Beispiel für das Ergebnis einer In-plane-Messung gezeigt. Die Messparameter waren bei der in Abbildung 7.12 gezeigten Messung bei  $10\ \mu\text{A}$  bei einer Gatespannung von 150 mV. Die Temperatur wurde auf 1,8 K konstant eingeregelt. Bei dieser Messung wurde der Winkel des äußeren Magnetfeldes zur Kettenachse in der Probenebene sukzessive verändert, um einen möglichen Winkelfehler auszugleichen. Der Winkel der Kette auf diesem Kreuz betrug  $33,4^\circ$  zur Strompfadachse. Durch Variation der Winkellage der Probe von  $0^\circ$  bis ca.  $90^\circ$  in-plane sollte sicher gestellt werden, dass die mit einer gewissen Unsicherheit bestimmte Winkellage der Kette einjustiert werden konnte. Bei dieser Messung konnte, trotz ideal positionierter Magnetosomenketten, bei keinem Winkelwert ein magnetisches Sprungsignal beobachtet werden. Zum Vergleich ist in die Auftragung



**Abbildung 7.12:** *In-plane Messung an der Probe S3-3 Kreuz m: Aufgetragen ist die Hallspannung zum äußeren Magnetfeld. Der Anteil des äußeren Feldes zum Hallsignal wurde von den Messungen subtrahiert. Durch die Variation des Winkels in der Probenebene im Winkelbereich der Kette wurde kein magnetisches Sprungsignal beobachtet. Zum Vergleich wurde die typische Signalhöhe späterer Messungen im out-of-plane-Fall (bei gleichen Parametern) mit eingezeichnet (Pfeil).*

die, bei out-of-plane-Messungen erhaltene Signalhöhe (bei gleichen Parameter) eingezeichnet. In Abbildung 7.12 wurde der Anteil des äußeren Feldes, der aus einer leichten Verkipfung beim Einkleben oder Einbau der Probe in den Chip-carrier resultiert, aus den einzelnen Kurven herausgerechnet. Bei der Messung war eine Offsetspannung von ca.  $750 \mu\text{V}$  vorhanden, die ebenfalls in der Auftragung vom Messsignal subtrahiert wurde.

Generell war bei praktisch allen beschriebenen Messungen (im in plane und out-of-plane Fall) eine verhältnismäßig hohe Offsetspannung zu beobachten. Diese kann verschiedene Ursachen haben. Eine mögliche Erklärung kann ein leicht-

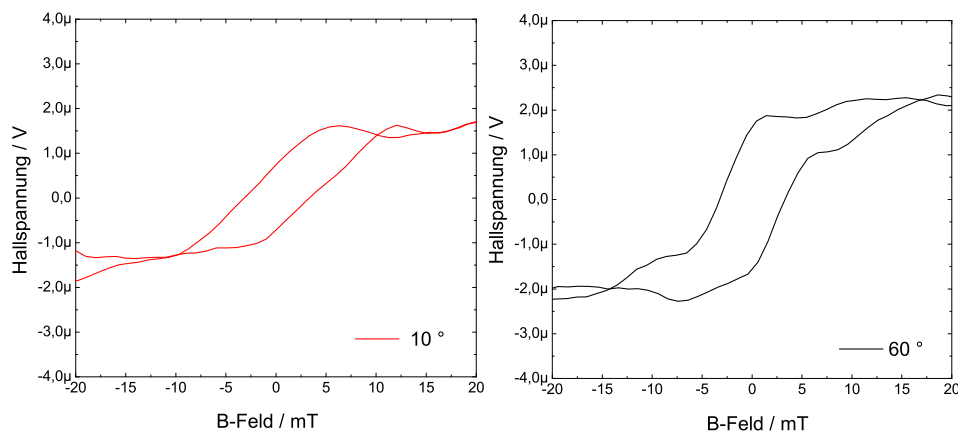
ter Versatz in den Hallspannungskontakten sein (siehe hierzu Kapitel 2.6.5). Ein Einfluss durch die Gatespannung war ebenfalls zu beobachten. Durch den Einfluss des auf den Halbleiterstrukturen abgeschiedenen biologischen Materials, waren die Genauigkeiten beim Repositionieren und Einschränken (Elektronenstrahlolithografie) teilweise deutlich eingeschränkt<sup>8</sup>. Das führte bei einzelnen Proben zu Abweichungen von der idealen Geometrie: leichter Versatz der Probenkontakte, Variation in der Breite der Zuleitungen und Rundungen der Kreuzungsecken mit den damit verbundenen höheren Offsetspannungen. Die rasterelektronischen Aufnahmen (4.31, 4.32, 4.33) von eingeschränkten Hallkreuzen mit abgeschiedenen Bakterien und Ketten, verdeutlichen, dass diese Anomalien in ihrer Ausprägung von Probe zu Probe sehr unterschiedlich waren und generell in akzeptablen Grenzen lagen.

Im Rahmen der ersten Messungen konnten bereits Erkenntnisse hinsichtlich des Einflusses biologischer Materie auf die Hallbarstrukturen ermittelt werden. Durch die Messungen wurde deutlich, dass der Einfluss durch den Grad der Verunreinigung mit biologischem Material erheblich war. Teilweise war durch den Proben- und Waschprozess nicht immer eine befriedigende Reinheit der Oberfläche des Halbleiters herstellbar. Proben mit gut positionierten Magnetosomenketten aber deutlicher Verunreinigung mit organischen Resten insbesondere auf der sensitiven Fläche waren praktisch immer hochohmig oder waren komplett nicht leitend. Die biologischen Reste (Bakterienmembranen und -zellwände, organische Bestandteile des Mediums, eingeschlossene Zellflüssigkeit usw.) kondensieren auf der Probe zu einer Matrix aus. Wenn diese nur teilweise entfernt werden kann, schafft die Goldeinbettung nur eine heterogene Bedeckung. Verspannungen wegen des biologischen Materials können trotz Schutzschicht (Cr-Au; ca. 10 nm) auf das Halbleitermaterial einwirken. Dies hat erheblichen Einfluss auf die Leitfähigkeit der Proben, die Signalstärke und das Signal-Rauschverhältnis. So weit möglich konnte diesem Phänomen durch die Intensivierung der Waschprozedur entgegen gewirkt werden.

Es war schwieriger, brauchbare magnetische Signale im Falle von in-plane Messungen zu erhalten. In Abbildung 7.13 ist der Vergleich zwischen einer Messung nahe dem in-plane Fall (linkes Bild von Abbildung 7.13 mit  $10^\circ$ ) und einer Messung bei  $60^\circ$  zur Probe gezeigt. Im letzten Fall ergibt sich ein stärkeres Signal bei gleich gewählten Messparametern. Zusätzlich sind im Falle der  $60^\circ$ -Messung mehr Details in der Hysterese (Sprünge im Signal) erkennbar. Ein

---

<sup>8</sup>Beispielsweise konnte die Belichtungsdosis durch Dosistests nur grobe Richtwerte angeben, da die Einflüsse unterschiedlich dicker biologischer Materialreste auf der Probe nicht berücksichtigt werden konnten. Auch der Einfluss der Reste auf die Belichtung selbst konnte nicht oder nur schwer mit einbezogen werden.



**Abbildung 7.13:** Durch Variation des Winkels des äußeren Magnetfeldes zur Probe, ergeben sich Veränderungen in den Magnetisierungskurven. Im Fall von  $10^\circ$  (gemessen vom in-plane Fall) ergibt sich ein deutlich schwächeres Sprungsignal. Details sind in der Messung bei  $60^\circ$  deutlich besser auflösbar.

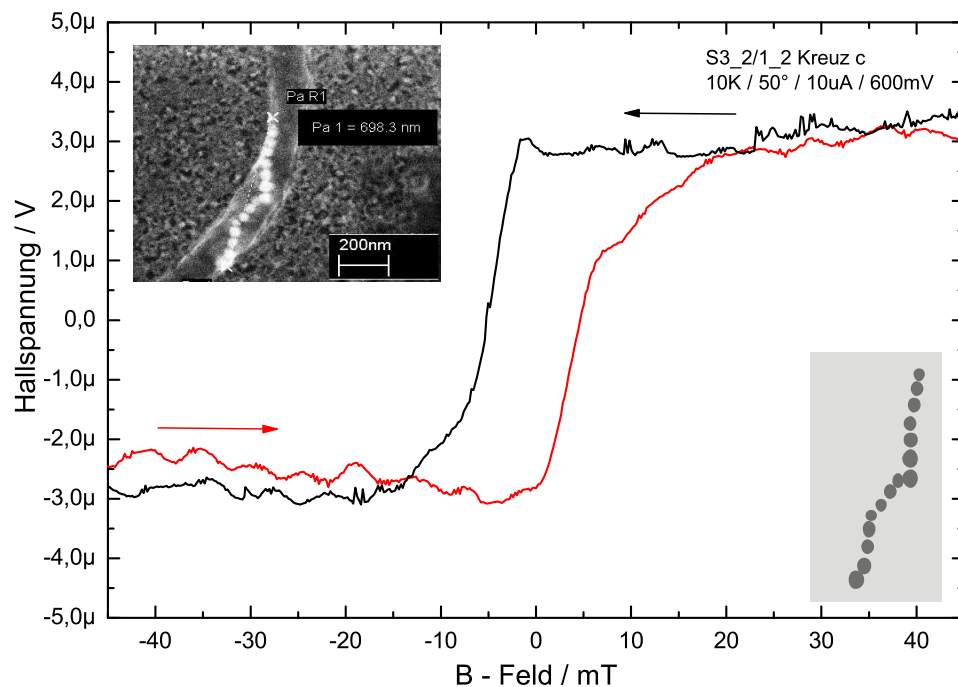
möglicher Grund für dieses Phänomen wird im kommenden Kapitel vorgestellt und genauer erörtert.

### 7.3.4 Messungen im Out-of-Plane Fall

Im Gegensatz zum In-plane-Fall wurden bei Out-of-plane-Messungen deutliche magnetische Signale beobachtet, die in diesem Unterkapitel beschrieben werden. Durch Drehung der Proben im äußeren Feld erfährt das magnetische Teilchen eine In-plane als auch eine Out-of-plane-Komponente des Magnetfeldes. Der für die Ummagnetisierung des magnetischen Teilchens - hier also der Magnetosomenketten - entscheidende Anteil wird dadurch verändert. Durch Verkipfung der Probe ist es möglich, den Winkel des Magnetfeldes zur Probe zu verändern. Je nach Lage der Magnetisierung bzw. der leichten Achse des Teilchens ergeben sich damit unterschiedliche Antworten im Hallsignal des Sensors.

In Abbildung 7.14 ist die Messung der Hysterese einer einzelnen Magnetosomenkette auf einem mikrostrukturierten Hallkreuz gezeigt<sup>9</sup>. Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von 10 K und einer Verkipfung von  $50^\circ$ . Während der

<sup>9</sup> Alle beschriebenen Messungen wurden an Magnetosomenketten aus Bakterien vom Stamm *Magnetospirillum magnetotacticum* durchgeführt.



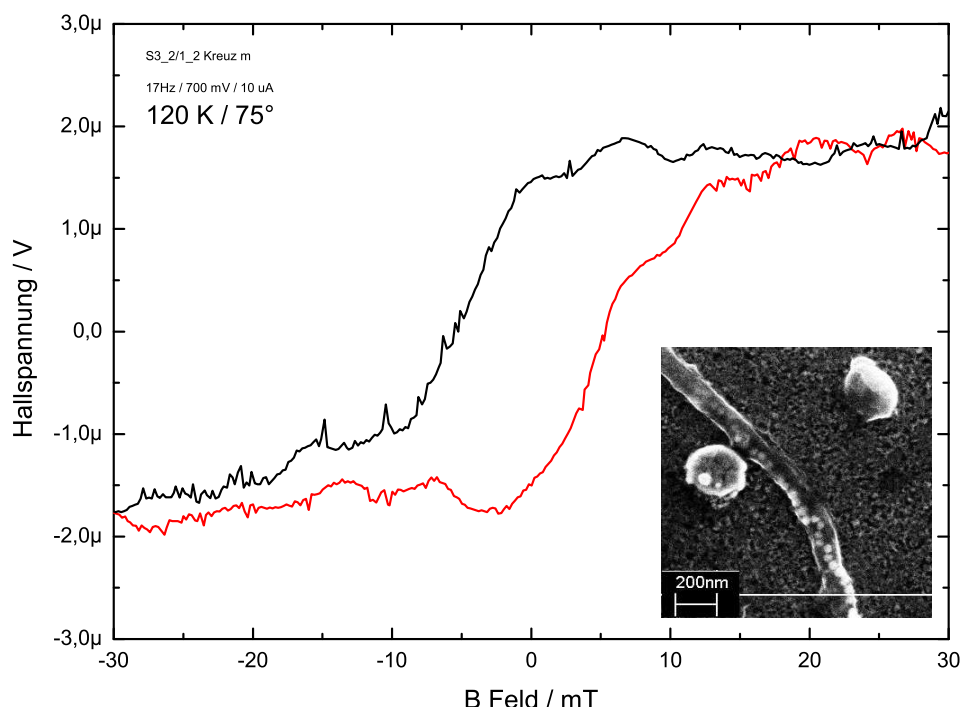
**Abbildung 7.14:** Messung der Hysterese einer Kette von Magnetosomen: Im oberen Inset ist ein, während des Ausmessprozesses aufgenommenes REM-Bild, das die Morphologie der Kette wiedergibt, abgebildet. Der direkte Abstand der beiden Kettenenden zueinander, wurde zu 689 nm bestimmt. Aus diesem Bild wurde der schematische Kettenverlauf, wie im unteren Inset dargestellt, ermittelt. Die Messung erfolgte bei einem Winkel von  $50^\circ$  zur Probenebene, bei einer Temperatur von 10 K.

Messung war eine Gatespannung von 600 mV angelegt, um die Signalqualität zu erhöhen. Generell bezeichnet für alle Hysteresemessungen die rote Kurve den Up- und die schwarze Kurve den Downsweep. Die Kurven wurden von Messartefakten bereinigt und nach der beschriebenen Methodik aus den Rohdaten ermittelt. Einen Eindruck von Morphologie und Aussehen der vermessenen Magnetosomenkette vermittelt das Insetbild in Abbildung 7.14 links oben. Es handelt sich dabei um eine Kette mit 15 Magnetosomen. Die Aufnahme wurde während des Ausmessprozesses gemacht (siehe Kapitel 4), wo folglich noch keine Einschränkung auf die Größe der effektiven Fläche erfolgt ist. Deshalb zeigen diese Aufnahmen nur die groben Verhältnisse bezogen auf die gesamte Kette. Einzelne Magnetosomen können nicht besser aufgelöst werden. Dennoch ist aus

diesen Bildern der Kettenverlauf, Kettenanomalien intrinsischer und extrinsischer Natur ersichtlich. Es handelt sich um eine Kette von ca. 700 nm Länge (linearer Abstand von Endpunkt zu Endpunkt der Kette). Aus dieser REM-Aufnahme wurde schematisch die Lage, Morphologie und Form der Kette durch idealisierte Kugeln bzw. Ellipsoide im Inset rechts unten nachgebildet. Eine kristallografisch genauere Beschreibung der einzelnen Magnetosome ist aus den zu Grunde liegenden REM-Aufnahmen nicht möglich. Außerdem ist aus dieser Art von Aufnahmen die Lage der Kette auf der Hallbar nicht ersichtlich. Das, bei idealen Bedingungen angenommene Zentrum der aktiven Fläche sollte bei dieser Kette beim obersten Magnetosom liegen. D.h. das oberste Magnetosom liegt auf der schließlich eingeschränkten Hallbar idealerweise im Zentrum. Durch Repositionierungengenauigkeiten während des Probenpräparationsprozesses kann es zu Abweichungen kommen und die Kette kann dejustiert sein. Die Genauigkeit der Positionierung lag bei ca. 50 bis 100 nm, was der ESL-Repositioniergenauigkeit mit den ESL-Tools, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, entspricht. Haupteinfluss auf den Repositionierprozess lag in der Sichtbarkeit und Größe der Goldrepositionierdots auf der Mesa. Durch ihren nominellen Durchmesser von ca. 100 bis 200 nm, war der Genauigkeit Grenzen gesetzt. Eine weitere Minimierung des Durchmessers führte zu ungünstigen Aspektverhältnissen, so dass sich die Golddots entweder leicht ablösten (eventuell bereits durch Ultraschall-Dips während des Lift-Off) oder im REM während des Repositionierens durch den Lack hindurch nicht sichtbar waren. Im Idealfall sollte ein Kettenende im Zentrum der aktiven Fläche zum liegen kommen und die Kette möglichst linear sein. Jegliche Abweichungen von diesen Bedingungen haben teilweise signifikante Einflüsse auf das Hallsignal.

Die in 7.14 gezeigte Messung wurde an einer Kette durchgeführt, die aus 15 Magnetosomen besteht. Die Kette ist nicht linear und ist in mehrere Teilfragmente unterteilt. Als Teilfragmente werden Teile einer Kette bezeichnet, in der eine gewisse Anzahl von Magnetosomen entlang der augenscheinlich gleichen Kettenachse ausgerichtet sind. In der gezeigten Kettenanordnung sind mindestens zwei Teilfragmente erkennbar: ein Fragment, bestehend aus den acht unteren zum Zentrum der aktiven Fläche gelegenen Magnetosomen und ein weiteres Fragment mit den restlichen sieben Magnetosomen. Das erste Kettenfragment ist durch mehrere Kettenanomalien, intrinsischer wie auch extrinsischer Natur gekennzeichnet. Markant ist die Abweichung von der Linearität dieses Fragments durch seine ausgeprägte S-Form. Das obere Kettenfragment ist nahezu linear. Teilweise sind bei beiden Fragmenten die Abstände der Magnetosome deutlich vergrößert und entsprechen nicht mehr ihrem natürlichen Abstand. Daraus lässt sich schließen, dass die Kette vermutlich nicht mehr in ihrer natürlichen Länge





**Abbildung 7.15:** Weitere Messung einer Magnetosomenkette auf Kreuz *m* der Probe S3-2Pr1-2. Die Stromstärke betrug  $10\mu\text{A}$ . Die Messung wurde bei einem Winkel von  $75^\circ$ , abweichend vom in-plane Fall aufgenommen. Die Temperatur betrug 120 K. Das Inset rechts unten zeigt die REM-Aufnahme der Kette vor Einschränkung des Sensors auf die nominelle Kreuzbreite. Diese Hysterese weist eine geringere Signalthöhe als in Abbildung 7.14 auf. Im Downsweep (schwarze Kurve) kann man im Feldbereich ab 5 mT bis ca. 9 mT eventuell zwei weitere Veränderungen in der Magnetisierung unterscheiden. Weitere Details vor allem in höheren Feldbereichen sind nicht auflösbar.

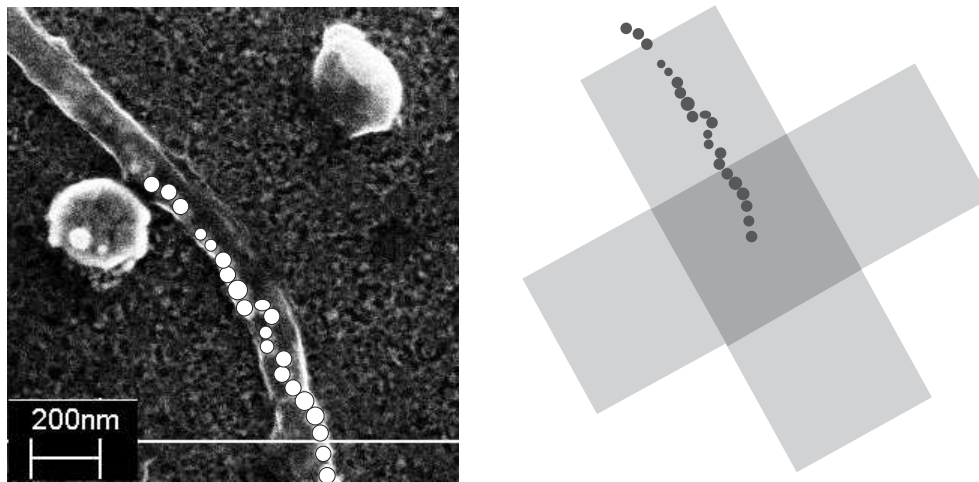
und Form vorliegt. Eine magnetische Entkopplung, ist aber auszuschließen, da die beiden Fragmente noch verhältnismäßig nahe beieinander liegen. Ob die Magnetosome hinsichtlich ihrer kristallografischen Ausrichtung immer noch alle so ausgerichtet sind, dass die leichte Achse der Magnetisierung entlang der jeweiligen Kettenachse bzw. Teilfragmentachse liegt, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Der Einfluss dieses Phänomens wird in den kommenden Abschnitten beschrieben.

Die Hysterese weist zwei markante Bereiche auf (in Abbildung 7.14 vor allem

im Upsweep erkennbar). Die Signalthöhe, d.h. der Unterschied im Signal im positiven und negativen Hochfeld, beträgt ca.  $5 \mu\text{V}$ . Die erwähnten Bereiche sind charakteristisch für praktisch alle gemessenen Hysteresen der hier beschriebenen Magnetosomenketten. Aus der Sättigung heraus schaltet die Kette oder das Kettenfragment zunächst durch langsame Änderung des Streufeldes in einem Feldbereich beginnend von ca. 20 mT bis ca. 6 mT nicht abrupt um. Bei ca. 5 mT erfolgt ein signifikanter Sprung im Signal, was auf ein Umschalten der Kette in diesem Feldbereich hindeutet. Im Upsweep beginnt das Schalten bei ca. -15 mT und ist bei -2 mT abgeschlossen. Die Koerzitivfeldstärke beträgt ca. 5 mT. Im speziellen Fall dieser Hysterese sind im Upsweep im niedrigen Feldbereich um 0 mT keine weiteren Änderungen oder Sprünge im Signal erkennbar. In der Sättigung kommt es nicht zur exakten Deckung von Up- und Downsweep. Die Gründe dafür sind aus den Daten nicht erschließbar. Zum einen weist das Signal in diesem Bereich eine deutlich erhöhte Rauschamplitude auf. Da dieses Phänomen aber bei einigen, aber nicht bei allen Messungen auftritt, könnte die Ursache auch in der Struktur und Lage der Kette liegen. In höheren Feldbereichen hat der Hauptteil der Kette bereits geschaltet. Es könnte aber auch bei höheren Feldern zu einer leichten Umlagerung der nicht fixierten Magnetosome kommen, was sich im magnetischen Signal niederschlägt. Darauf wird im folgenden Kapitel noch näher eingegangen.

In den Abbildungen 7.15 und 7.17 sind weitere Messungen dargestellt. Die Messung aus Abbildung 7.15 wurde auf der selben Multihallbarstruktur wie die Messung in Abbildung 7.14 nur an einem anderen Kreuz durchgeführt. Die Stromstärke beträgt  $10 \mu\text{A}$  und ist mit derjenigen in Abbildung 7.14 identisch. Man erkennt, dass die Signalstärke hier kleiner ist als in Abbildung 7.14, was darauf hindeutet, dass eine kleinere Kette bzw. weniger Magnetosomen zum magnetischen Signal beitragen. Die Koerzitivfeldstärke beträgt hier ca. 5,4 mT. Generell weicht die Form der Hysterese zu Derjenigen in Abbildung 7.14 ab. Bei dieser Signalstärke und -qualität fällt es schwer, in den kleineren Sprüngen in der Hysterese tatsächlich auf Sprünge in der Magnetisierung zu schließen. Es sind dennoch auch bei dieser Hysterese zwei Sprungbereiche erkennbar.

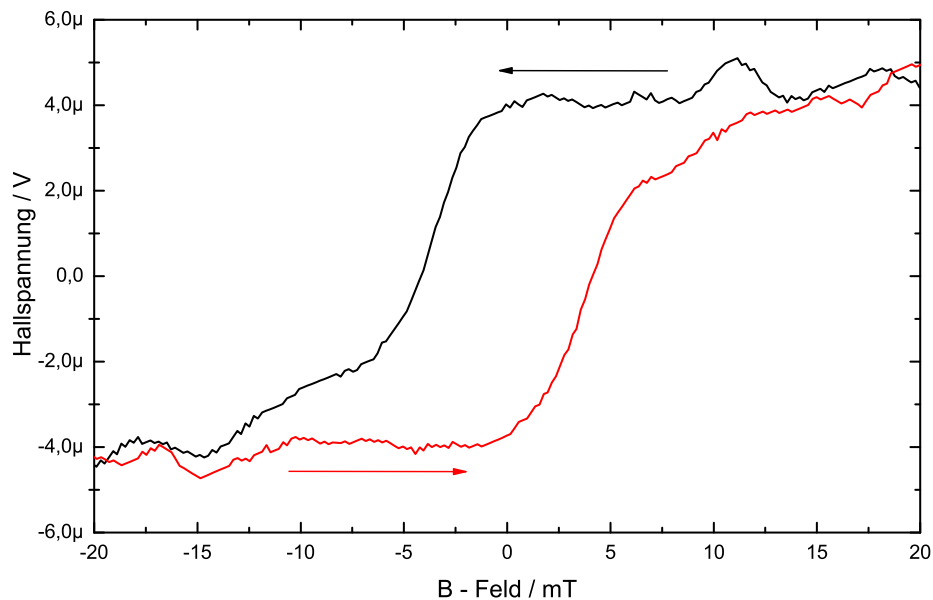
Diese Messung wurde bei einer Temperatur von 120 K durchgeführt. Der Temperaturabstand der beiden bis jetzt vorgestellten Messungen verdeutlicht die hohe Spannbreite des Temperaturbereichs, bei der mit Hilfe der Mikro-Hallmagnetometrie gemessen werden kann. Dennoch ist bei der Interpretation der Kurven, gerade bei höheren Temperaturen, eine gewisse Vorsicht geboten. Hier kann bereits ein anderes Transportregime, das diffusive Transportregime, bestimmend sein. Aber auch hier sind die generellen Aussagen zur Ummagnetisierung und zur Mittelung des Streufeldes über die aktive Fläche gültig (siehe



**Abbildung 7.16:** Aus der REM-Aufnahme wurde die Morphologie der Kette auf der Probe S3-2Pr1-2 Kreuz *m* bestimmt (im Bild links zeichnerisch verstärkt dargestellt). Das Schema auf der rechten Seite verdeutlicht die Dimensionen und die ungefähre Lage und Orientierung der Kette auf der eingeschränkten Halbar in idealisierter Darstellung. Die nominelle Kreuzbreite des eingeschränkten Hallsensors betrug ca. 600 nm, die Winkellage der Kette zur Senkrechten etwa  $30^\circ$ .

Kapitel 2.6). Die Einkoppelung des magnetischen Signals in die aktive Fläche ist in diesem Regime geändert, d.h. die aktive Fläche weicht von ihrer quadratischen Struktur ab und reicht in die Strom- und Spannungspfade hinein (siehe Abbildung 2.32).

Die Abbildung 7.16 veranschaulicht die Verhältnisse zur Lage und Position der Kette auf der Probe: die REM-Aufnahme im linken Teilbild von Abbildung 7.16 wurde während des Ausmessprozesses, also vor dem Einschränken des Sensors auf die aktive Fläche gemacht. Daraus wurde die Schemaskizze der Kette erstellt. Die Winkellage der hier vorgestellten Kette betrug ca.  $30^\circ$ . Sie besteht aus 21 Magnetosomen. Wie die REM-Aufnahme verdeutlicht, ist die Kette aber noch bedeutend länger. Wieviele Magnetosomen der Kette tatsächlich zum magnetischen Signal beitragen, lässt sich nicht mit Sicherheit ermitteln. Entscheidend sind wohl die nahe der aktiven Fläche positionierten Magnetosome der Kette, insbesondere das unterste Kettenfragment in Abbildung 7.16, bestehend aus acht Magnetosomen. Aus den REM-Aufnahmen lassen sich teilweise auch Rückschlüsse auf die Verschmutzung auf der Probe und den allgemeinen Zustand der Kette treffen. In diesen Fällen waren die Ketten jeweils noch von organischen Resten umgeben. Die Verschmutzung der Probe ist zwischen ge-



**Abbildung 7.17:** Messung an Probe S3-2Pr2-2 Kreuz a: Die Messungen erfolgten hier bei 80 K und bei einem Strom von 10  $\mu\text{A}$ . Der Winkel des äußeren Feldes betrug  $50^\circ$  und die Gatespannung 800 mV. Die Sprünge bei hohen Magnetfeldern im Sättigungsbereich sind nur schwer interpretierbar. Die Koerzitivfelder liegen bei 4,2 mT.

ring und mittel einzustufen.

Wie bereits dieser erste Blick auf die Messungen und die realen Verhältnisse auf den gemessenen Proben verdeutlicht, sind die Einflüsse auf das Messsignal vielschichtig und können teilweise nicht beeinflusst oder vorhergesagt bzw. bestimmt werden. Um ein tieferes Verständnis dieser Phänomene zu erhalten wird im folgenden Kapitel näher auf die möglichen Einflüsse eingegangen und weitere Messungen vorgestellt und diskutiert.

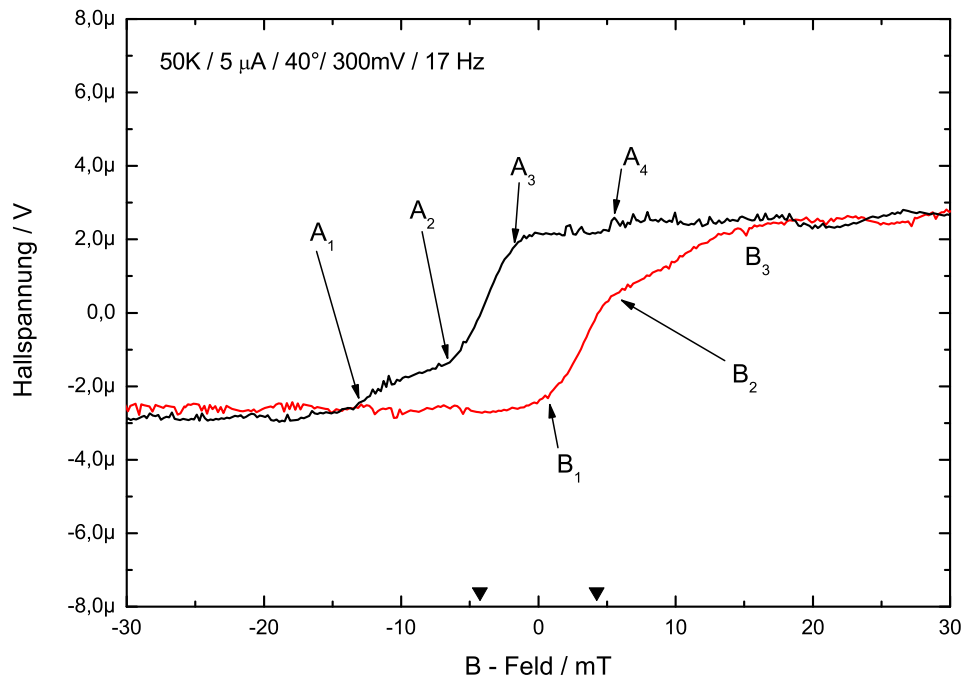
### 7.3.5 Diskussion

Die im vorangegangenen Teilkapitel aufgeführten Messungen an magnetischen Bakterien mit Hilfe der Mikro-Hallmagnetometrie sollen im Rahmen dieses Kapitels einer tiefergehenden Diskussion und Interpretation unterzogen werden. Wie bereits durch die ersten Überlegungen ersichtlich wurde, spielen viele Einflüsse bei der Messung der Magnetosomenketten eine Rolle. Teilweise sind diese nicht vorherseh- oder beeinflussbar.

#### Messungen an Probe S3-2 Pr 1-2 Kreuz c

In der Abbildung 7.18 sind bei anderen Messparameter mehr Details in der Hysterese von Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c erkennbar. Die Temperatur der Messung lag bei 50 K und der Winkel des Magnetfeldes zur Probe betrug  $40^\circ$ , war also um  $10^\circ$  geringer als in Abbildung 7.14. Das Koerzitivfeld beträgt im Falle der  $40^\circ$ -Messung 4,26 mT und ist damit etwas geringer als bei der Messung in Abbildung 7.14. Eine Abnahme der Koerzitivfeldstärke kann mehrere Ursachen haben. Die Messung bei anderen Winkeln zur leichten Achse eines Teilchens führt zu Veränderungen im Koerzitivfeld (siehe Abbildung 2.21). Aber auch die Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes kann eine Rolle spielen.

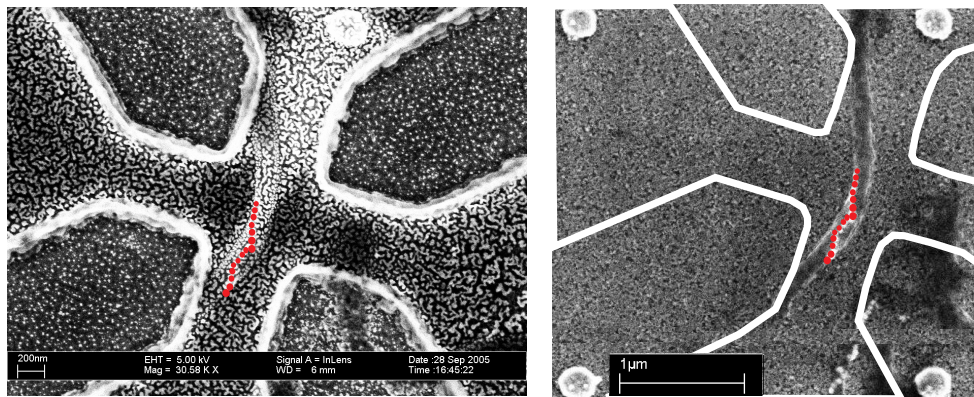
Im positiven ebenso wie im negativen Feldbereich in der Sättigung kommen Up- und Downsweep gut zur Deckung. Dennoch sind in den Bereichen ab  $\pm 15$  mT keine eindeutigen Aussagen zu weiteren Schaltprozessen möglich. Im Feldbereich zwischen -15 und +15 mT dagegen sind signifikante Änderungen im Signal ausmachbar, die mit Schaltprozessen identifiziert werden können. In Abbildung 7.18 sind diese Stellen markiert. Man erkennt eine leichte Asymmetrie im Schaltverhalten im Up- zum Downsweep. Im Downsweep (schwarze Kurve) ist der Bereich zwischen  $A_1$  und  $A_2$  durch ein Schalten bei  $A_1$  enger abgrenzbar als zwischen  $B_2$  und  $B_3$ . An den Punkten  $A_2$ ,  $A_3$  und  $B_1$ ,  $B_2$  schaltet der gleiche Bereich im Up- wie im Downsweep. Bei der mit  $A_4$  markierten Stelle kann nicht mit absoluter Sicherheit von einem Schalten ausgegangen werden, da der Sprung in der Magnetisierung, sprich im Hallspannungssignal nur sehr gering ist. Leider ist eine genaue Identifizierung der Kettenabschnitte, welche in den jeweiligen Bereichen schalten ohne grundlegende Kenntnis der Lage der einzelnen Magnetosomen und ohne Hilfe einer Simulationsrechnung nicht möglich. Die grundlegende Form der Hysterese, wie sie hier auftritt, ist aber signifikant für praktisch alle Messungen und weist auf einen ähnlichen Schaltprozess bzw. Mechanismus bei allen Ketten hin. Diese Grundform der Hysterese findet sich



**Abbildung 7.18:** Messung der Kette auf Kreuz c von Probe S3-2Pr1-2 bei 50 K und einem Winkel von 40°. Die Stromstärke bei dieser Messung betrug 5  $\mu$ A bei einer Gatespannung von 300 mV. Bei diesen Messparameter sind weiterführende Details der Hysterese erkennbar. Im Downsweep (schwarze Kurve) sind bei den durch Pfeile gekennzeichneten Stellen (A<sub>1</sub> bis A<sub>4</sub>) Wechsel im Magnetisierungsverhalten erkennbar, was auf das Schalten von Teilen der Magnetosomenkette zurückführbar ist. In leichter Asymmetrie dazu sind diese Schaltfelder im Up-sweep ebenfalls erkennbar (B<sub>1</sub> bis B<sub>3</sub>).

auch in den Simulationen mit dem Programm LLG wieder (siehe Kapitel 5)<sup>10</sup>. Hier ist insbesondere die bei höheren Feldern auftretenden zweiten Schaltfelder zu bemerken. Das Umschalten erfolgt einmal abrupt und im Weiteren vermutlich durch kohärente Rotationsmechanismen der Randmagnetosome. Wie viele und welche Magnetosome tatsächlich Beiträge zur Hysterese zeigen, ist aus den REM-Bildern nur bedingt abzulesen. Es ist davon auszugehen, dass mindestens 2 bis 3 Magnetosome durch die Hysterese abgebildet werden.

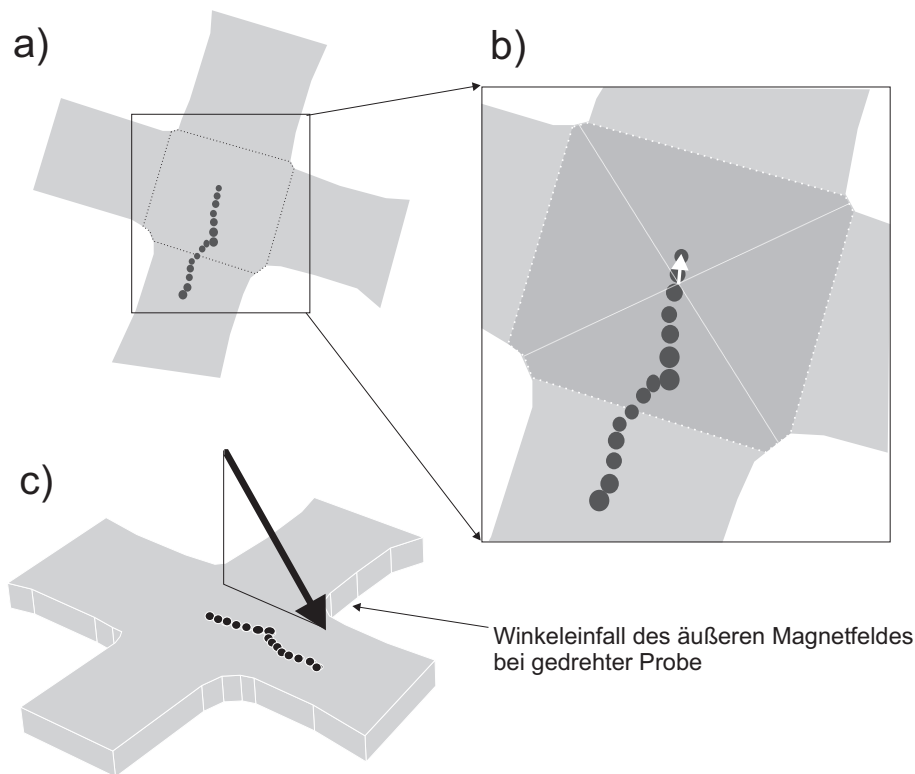
<sup>10</sup>Im Gegensatz sind dort aber In-plane-Hysterese Kurven gezeigt, wobei es sich hier um Out-of-plane Messungen handelt.



**Abbildung 7.19:** Rasterelektronische Aufnahmen auf Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c nach dem Einschränken als fertige Probe (Linkes Bild). Daraus läßt sich ein Bild zum Probenzustand und der Qualität der Kreuze treffen. Die Verschmutzung ist im Verhältnis zu anderen Proben moderat. Die Lage der Kette läßt sich aus dem rechten Bild ermitteln und ist schematisch eingezeichnet. Im rechten Bild sind die Verhältnisse vor dem Einschränken gezeigt. Der Verlauf der eingeschränkten Hallbarstruktur ist schematisch angedeutet.

Für ein genaueres Bild und zu einer eingehenderen Interpretation der Messungen von Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c sollen nun im Folgenden die realen Verhältnisse auf der Probe genauer untersucht werden. Dazu sei auf die Abbildungen 7.20 und 7.19 verwiesen. Abbildung 7.19 zeigt REM-Aufnahmen im rechten Bild vor und im linken Bild nach dem Einschränken. Beide Bilder wurden so auf einander angepasst, dass im rechten Bild die schematischen Umriss der Einschränkungen aus dem linken Bild übertragen werden konnten. So kann man im rechten Bild schematisch angedeutet die Lage der Einschränkung zur Kette erkennen. Im linken Bild dagegen ist die tatsächlich eingeschränkte Probe gezeigt. Hier ist aber keine Aussage über die Lage der Kette treffbar, da diese durch die Goldeinbettung nicht mehr sichtbar ist. Durch Kombination der unterschiedlichen Informationen der beiden Bilder vor und nach dem Einschränken ist eine Aussage zur Position der Kette auf der aktiven Fläche möglich.

Man erkennt, dass die Magnetosomenkette mit einem leichten Versatz zum Mittelpunkt der aktiven Fläche positioniert wurde. Die Informationen aus den REM-Bildern wurden zur klareren Veranschaulichung in eine maßstabsgetreue Skizzenzeichnung umgesetzt (siehe Abbildung 7.20). Im vergrößerten Ausschnitt im Teilbild b) ist der Versatz durch den weißen Vektorpfeil angedeutet. Die Bestimmung der aktiven Fläche ist auf Grund der Eckenrundungen schwierig (dunkle Fläche in Teilbild b). Deswegen sind die Angaben zur nominellen Mitte



**Abbildung 7.20:** Schematische Darstellung der Lage der Kette auf Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c: Man erkennt, dass die Kette nicht ideal auf der Mitte der aktiven Fläche positioniert werden konnte (in Teilbild b) angedeutet durch den weißen Versatzvektorpfeil). Die eingeschränkte Hallbarstruktur ist nach Abbildung 7.19 konstruiert. In Teilbild c) ist die Lage des Winkels von ca.  $40^\circ$  des äußeren Magnetfeldes bei verkippter Probe eingezeichnet.

der aktiven Fläche Schätzungen. Der Versatz beträgt in etwa 30 nm in der Horizontalen und ca. 120 nm in der Vertikalen (bezogen auf die Skizze). Dies liegt in den akzeptablen Grenzen der Auflösung der Elektronenstrahlolithografie. Der Winkel des für den Ummagnetisierungsprozess verantwortlichen äußeren magnetischen Feldes, hier  $40^\circ$ , ist ebenfalls in Abbildung 7.20 dargestellt.

Die nominelle Kreuzbreite lag bei 600 nm. Die tatsächlichen Breiten der Strom- und Hallspannungskanäle liegen nach den REM-Aufnahmen zu urteilen, bei 450 bis 500 nm. Aus den REM-Aufnahmen ist ersichtlich, dass durch den elektronenlithografischen Abbildungsprozess nicht die optimalen Auflösungen zur Belichtung der Hallbar erreicht werden konnten. Zu dem ist noch zu beachten, dass das verwendete Heterostrukturmaterial AlGaAs-GaAs Verarmungszonen zum Probenrand von ca. 100 nm ausbildet. Dieser Einfluss auf die nominelle



aktive Fläche ist nur schwer abschätzbar.

Der Einfluss der Goldeinbettung und der organischen Verunreinigungen, bilden prinzipielle Einschränkungen dafür, eine Hallbar mit steilen Kanten und kaum gerundeten Ecken herzustellen. Wie an diesem Beispiel ersichtlich, stellt das Ergebnis der Probenpräparation einen Kompromiss zwischen den, durch die biologischen Proben verursachten Gegebenheiten und den physikalischen Anforderungen an den Sensor dar. Die notwendigen Schritte in der Probenpräparation, die durch den biologischen Ursprung der zu messenden Objekte bedingt sind, müssen in Einklang mit den Präparationsverfahren im Halbleiterprozess gebracht werden. Abweichungen von der idealen Sensorstruktur sind dabei die unvermeidlichen Folgen. Man erkennt an den REM-Bildern und der Skizze verschiedene geometrische Abweichungen von der idealen Kreuzform des Sensors, die einen Einfluss auf das Hallsignal haben können. Neben den Eckenrundungen sind asymmetrische Zuleitungen erkennbar. Die Einflüsse dieser Effekte auf die Messung der Hallspannung wurden in Kapitel 2.6 diskutiert (Offsetspannung und letztes Hallplateau).

Generell sollen diese Bilder dazu dienen, sich ein Bild des tatsächlichen Zustandes einer typischen Probe machen zu können. Man erkennt zunächst grob den Grad der Verschmutzung der Probe, teilweise durch noch vollständig erhaltene Bakterienhüllen (linkes Bild rechts unten in Abbildung 7.19). Das Muster auf der eingeschränkten Hallbar rührt von der Goldeinbettung her, die wie bereits beschrieben, nicht komplett bedeckend ist, sondern wegen ihrer geringen Dicke von ca. 5 nm, inselförmiges Wachstum zeigt. Diese dient, wie bereits im Kapitel 4 erläutert, zur Fixierung und zum Schutz der immobilisierten Bakterien und Ketten auf der Hallbar. Dadurch wird eine nachträgliche Aufnahme der Magnetosomen durch das REM unmöglich gemacht, da die Schicht nicht von den Elektronen durchdrungen werden kann.

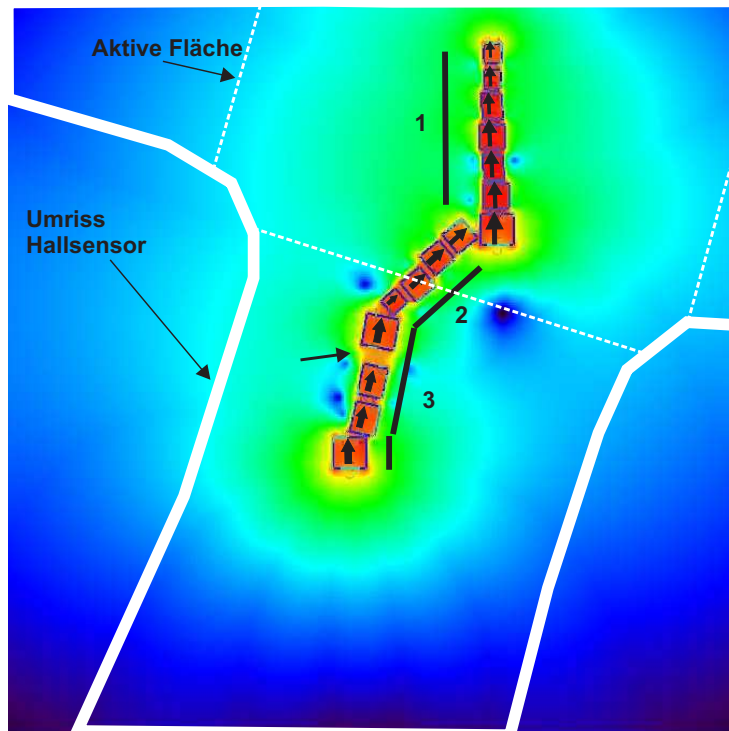
Abbildung 7.21 zeigt das visualisierte Streufeld der auf Kreuz c befindlichen Kette in der Sensorebene<sup>11</sup>. Die verschiedenen angedeuteten Teilfragmente der Kette haben einen entscheidenden Einfluss auf das gesamte magnetische Streufeld und damit auf das Hallsignal. Die Magnetosome wurden für diese Visualisierung als Rechtecke angenähert und eine Magnetisierung in Sättigung entlang der jeweiligen Kettenfragmente angenommen. Vermutlich tragen die obersten sieben Magnetosome zum Messsignal bei. Diese Magnetisierungskonfiguration basiert auf einer reinen Annahme und kann nicht entgeltig nachgewiesen werden. Für die Mikro-Hallmessungen spielt die senkrechte Komponente des Streufeldes eine

---

<sup>11</sup>Die gemessene Kette konnte hinsichtlich ihrer Morphologie und Größe der einzelnen Magnetosomen in das Visualisierungstool nur schematisch übernommen werden. Dies entspricht nur einer groben Annäherung an die wahren Verhältnisse auf der Probe.

Rolle. Die Anordnung der Magnetosomen in Abbildung 7.21 ist rein schematisch gezeichnet. Sie soll insbesondere dazu dienen, sich eine Vorstellung des magnetischen Streufeldes in der Sensorebene zu machen.

Verschiedene Faktoren spielen bei der Einkopplung und dem Beitrag der ein-



**Abbildung 7.21:** Visualisierung (schematisch) des magnetischen Fernfeldes der Kettenanordnung in der Probenebene, wie sie auf Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c vermessen wurde. Der Umriss des Sensorrandes und die aktive Fläche wurde zur Orientierung in die Abbildung mit eingefügt. Die schwarzen Striche am Rand der Kette sollen die verschiedenen Kettenfragmente andeuten. Visualisierung mit vizimag 3.14.

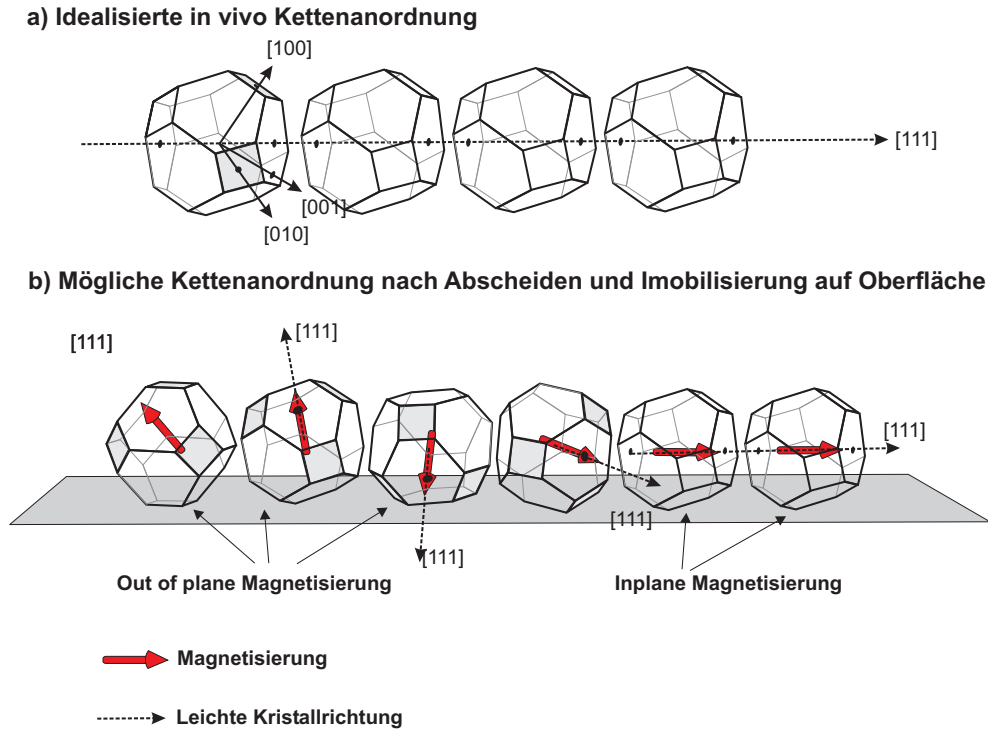
zelenen Magnetosome zum magnetischen Messsignal eine Rolle. Dass einige Magnetosome trotz enger Nachbarschaft nicht oder unvorhersehbar mit ihrem magnetischen Feld zum Signal beitragen, kann mehrere Gründe haben:

- Durch den Abscheideprozess wird die natürliche Konfiguration der Kette als Ganzes und der Magnetosomen untereinander mehr oder weniger verändert, bzw. komplett aufgelöst. Abweichungen von der Linearität der Kette und ihre Fragmentierung haben einen erheblichen Einfluss auf das in den Sensor eingekoppelte Streufeld und damit auf das Hallsignal.

- Als weitere Folge des Abscheideprozesses ist vermutlich auch die Grundordnung der Magnetosome selbst, entlang der [111]-Kristallrichtung (leichte Achse von Magnetit), in Richtung der Kettenachse bei den hier vermessenen Magnetosomenketten nicht mehr gegeben. Vermutlich ist diese magnetisch orientierte Anordnung der Kette durch den Abscheideprozess durcheinandergeraten und wegen des Einbettungsprozesses so fixiert worden (siehe auch Abbildung 7.22). Dass die magnetischen Messungen unter einem bestimmten Winkel zur Probenebene ein deutliches Signal liefern, könnte eine Bestätigung dafür sein.
- Als weiterer Effekt können durch Auflösung des strukturellen Zusammenhalts der Kette durch Zerstörung der Magnetosomenmembran und anderer stabilisierender Faktoren, einige Magnetosome - nicht zwingend alle - trotz der Fixierung in der Einbettung, in bestimmten Grenzen frei beweglich, d.h. rotierbar im Magnetfeld sein. Diese Beweglichkeit hängt stark vom Einfluss durch die Goldeinbettung und von vorhandenen organischen Resten ab.
- Befindet sich die Kette noch in Resten der Bakterienhülle, können zwischen Sensoroberfläche und Kette mehr oder minder starke organische Ablagerungen liegen. Dies bewirkt unterschiedliche Abstände von bestimmten Teilen der Kette zum sensitiven 2DEG. Das hat ebenfalls Einfluss auf das magnetische Signal.

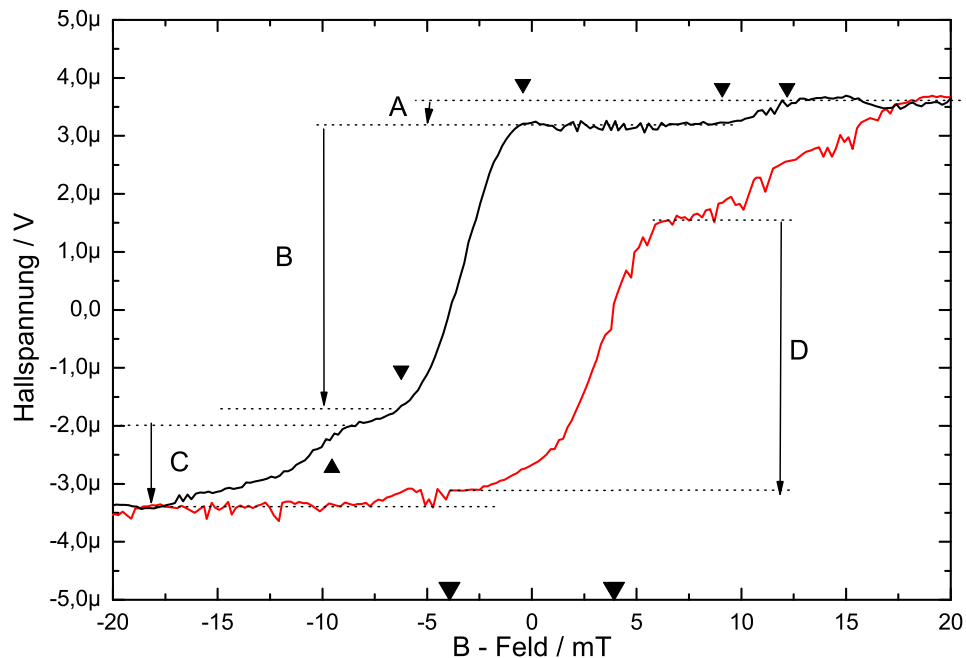
Diese auf den Probenpräparationsprozess zurückzuführenden Einflüsse sind komplex und vielschichtig. Während des Abscheideprozesses kommen die Magnetosome in unterschiedlichen Orientierungen hinsichtlich ihrer magnetischen Kopplungen untereinander und ihrer strukturellen Kopplung über die Magnetosomenhülle zum liegen. Deswegen muss von verschiedenen Szenarien zur Interpretation der Messergebnisse ausgegangen werden. In der folgenden Diskussion werden diese und weitere Aspekte noch näher erläutert und diskutiert. Als entscheidende Konsequenz der beschriebenen Punkte kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Ketten als ungeordnete und schwer vorhersagbare Anordnung von Magnetosomen und nicht wie in ihrer natürlichen Form (in vivo) auftretenden Konfiguration zu interpretieren sind.

In Abbildung 7.23 ist eine weitere Messung an Kreuz c der Probe S3-2Pr1-2 im niedrigen Feldbereich von -20 bis 20 mT gezeigt. Hier betrug die Temperatur im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Messungen 80 K. Die Messparameter waren bei dieser Messung wie folgt: die Stromstärke betrug 10  $\mu\text{A}$ , und es wurde unter einer Gatespannung von 600 mV gemessen. Die Parameter zum



**Abbildung 7.22:** Schematische Darstellung der hypothetischen Verhältnisse bei abgeschiedenen Ketten. In a) ist die idealisierte Kettenanordnung von kubo-oktahedralen Magnetosomen entlang der  $[111]$  Achse dargestellt. Diese Anordnung kann sich durch den Abscheideprozess hin zu in b) illustrierten Verhältnissen ändern. Die leichten Kristallrichtungen und die Magnetisierungen der einzelnen Magnetosome können unterschiedlich orientiert und durch die Fixierung der Einbettung stark von der natürlichen Konfiguration abweichen.

Erfassen der Messkurve wurden auf 0,0002 Sweep rate bei 1 s Integrationszeit eingestellt. In der Abbildung 7.23 wurden die identifizierbaren Sprünge in der Magnetisierung, ersichtlich in den Änderungen des Hallspannungssignals eingezeichnet. Beginnend beim Downsweep kommt es zum ersten Sprung des Signals (A). Die Sprunghöhe ist deutlich kleiner als beim darauf folgenden Sprung (B). Insbesondere die Änderungen B und D im Hallsignal sind hinsichtlich ihrer Höhe identisch, weisen also auf die Ummagnetisierung identischer Kettenbereiche hin. Hier verändert vermutlich der mittlere Teil der Kette in einem gemeinsamen Prozess die Magnetisierung. Die kleineren Sprungsignale sind wahrscheinlich auf die Ummagnetisierung der Randmagnetosome zurückzuführen. Diese Interpretation legt auch die LLG-Simulation nahe, auf die weiter unten noch eingegangen wird.



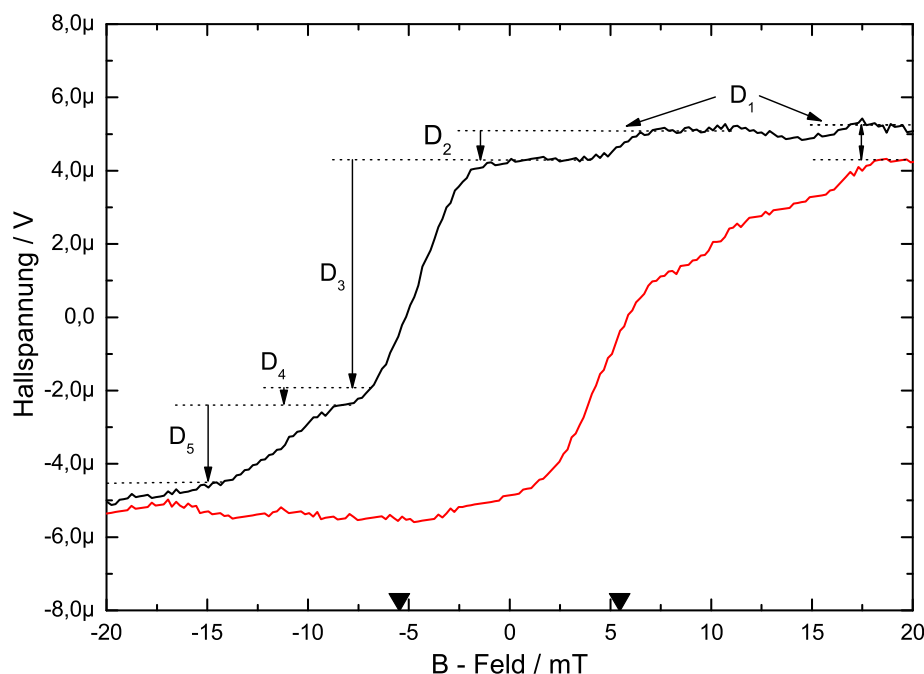
**Abbildung 7.23:** Messungen an Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c bei einer Temperatur von 80 K und einem Winkel von  $50^\circ$  im Magnetfeldbereich von -20 mT bis 20 mT. Der Strom lag bei  $10\mu\text{A}$ . Man erkennt in diesem Magnetfeldbereich weitere Details in der Hysterese. Die Sprunghöhen bzw. Umschaltfelder B im Down- und D im Upsweep sind identisch. Die Koerzitivfeldstärke beträgt hier 3,92 mT und ist damit kleiner als im Fall von Abbildung 7.19. Für den Down-sweep sind die deutlichsten Schaltfeldbereiche durch schwarze Dreiecke kenntlich gemacht.

Auch bei dieser Messung sind wieder charakteristische Sprünge in der Hysterese beobachtbar. Bei höheren Feldbereichen findet eine langsame Änderung der Magnetisierung statt. Im Upsweep ändert sich bei einem Feld von ca. 8 bis 10 mT und im Feldbereich von 11 bis 17 mT das Umschaltverhalten. Dieses Schalten ist in den Feldbereichen im Downsweep weniger deutlich ebenfalls erkennbar. Die Signalhöhe dieser Messung bei einem Probenstrom von  $10\mu\text{A}$  betrug ca.  $7\mu\text{V}$ .

### Messungen an Probe S3-2 Pr 2-2 Kreuz b

In Abbildung 7.24 ist die Messung einer Hysterese an einer weiteren Probe (S3-2Pr2-2 Kreuz b) dargestellt. Die Auftragung umfasst den interessanten Feldbereich von -20 bis +20 mT. Die Messparameter waren zu den bisher Beschriebenen nur leicht verändert. Gemessen wurde bei einer konstant gehaltenen Temperatur von 70 K, die Stromstärke betrug 10  $\mu$ A. Der eingestellte Winkel war 50 ° und die Messfrequenz lag bei 17 Hz. Das charakteristische Aussehen der Hysterese ist auch bei dieser Messung zu finden, mit einem signifikanten Unterschied zu der Messung in Abbildung 7.23: Im Downsweep (schwarze Kurve) erkennt man bei dieser Messung einen weiteren Sprung im Signal im positiven Feldbereich um ca. 5 mT. Die weiteren Sprünge im Signal sind hinsichtlich ihrer relativen Signalthöhe, vergleichbar mit denen bei der bereits diskutierten Messung von Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c. Das Koerzitivfeld beträgt bei dieser Messung 5,46 mT und ist damit deutlich größer als bei Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c. Die Messparameter sind identisch und unterscheiden sich nur hinsichtlich der Temperatur um 10 K. Ein weiterer wichtiger Aspekt liegt im Hochfeldbereich der Messung in Abbildung 7.24. Man erkennt, dass Up- und Downsweep nicht, wie im negativen Feldbereich und auch im Gegensatz zur Messung in Abbildung 7.23, zur Deckung kommen. Das bedeutet, dass bei den Sättigungswerten für Up- und Downsweep nicht die gleichen Magnetisierungszustände erreicht werden. Zumindest gilt dies für den beschriebenen Feldbereich. Vermutlich spielen auch hier Umlagerungen und die unregelmäßige und nicht vorhersagbare Struktur der Kette eine Rolle. Während im Downsweep ein bestimmtes Randmagnetosom umschaltet, ist dies im Upsweep nicht durch Anlegen eines Feldes in diesem Feldbereich umschaltbar. Weitere Aufschlüsse darüber könnten mikromagnetische Simulationen bieten, die aber aus zeitlichen Gründen nicht durchgeführt werden konnten.

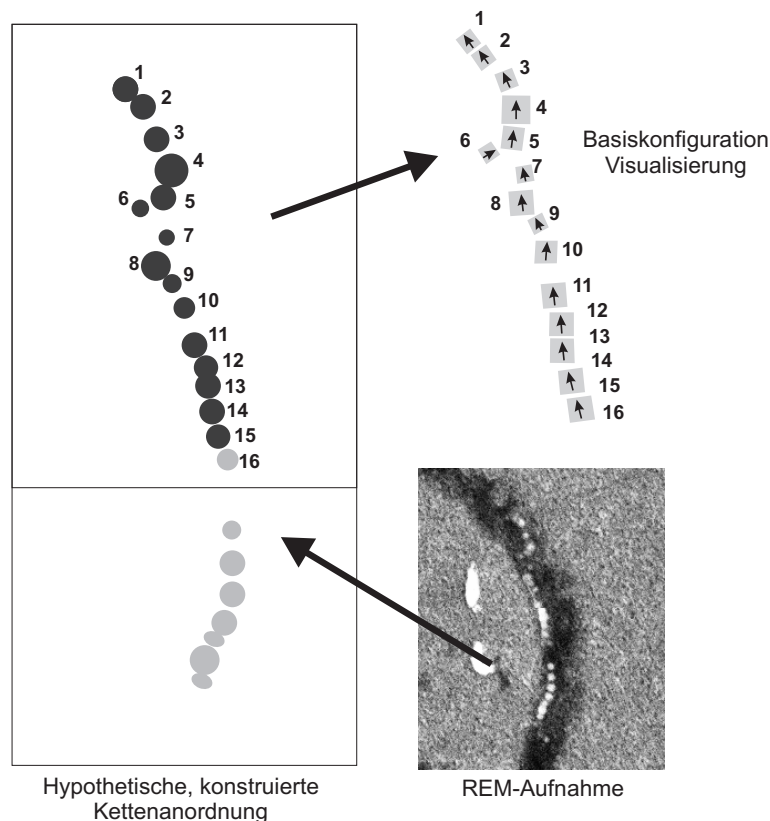
Im Rahmen dieser Arbeit sollen ergänzend Visualisierungen des Streufeldes der individuellen Ketten vorgestellt werden. Diese sind nur qualitativ den Verhältnissen auf der Probe angepasst. Dargestellt wird jeweils nur das magnetische Streufeld in der Ebene der Magnetosomenkette. Dennoch vermitteln sie ein Bild wie sich das magnetische Streufeld verhält und unterstützen so eine Interpretation der Mikro-Hallmessungen. In Abbildung 7.25 ist gezeigt, wie aus der rasterelektronischen Aufnahme zur Probe S3-2Pr2-2 Kreuz b (rechts unten) die zur Visualisierung des magnetischen Feldes in der Probenebene notwendige Maske ermittelt wird. Zur groben Darstellung der Größenverhältnisse der einzelnen Magnetosome untereinander, und zur Morphologie der Kette, wurden die einzelnen Magnetosomen so gut wie durch die Aufnahme möglich, durch Ku-



**Abbildung 7.24:** Messungen an Probe S3-2Pr2-2 Kreuz b. Die Messparameter waren analog wie bei den bereits zuvor beschriebenen Messungen. Der Probenstrom betrug  $10 \mu\text{A}$ . Gemessen wurde bei einer Temperatur von  $70 \text{ K}$ . Im Downsweep (schwarze Kurve) erkennt man bei dieser Messung einen weiteren Sprung im Signal bei einem positiven Feldbereich von um die  $5 \text{ mT}$ . Die weiteren Sprünge im Signal sind analog wie bei der bereits diskutierten Messung von Probe S3-2Pr1-2 Kreuz c.

geln angenähert. Die Magnetosomen werden, bedingt durch die Vorgaben des Visualisierungsprogramms, als rechteck- bzw würfelförmige Grundformen idealisiert<sup>12</sup>. Zur Orientierung und Beschreibung der Kette wird eine Nummerierung gewählt, wie in Abbildung 7.25 angegeben von oben (vom Zentrum der aktiven Fläche) nach unten. In die Visualisierung werden nur die ersten oberen 15 Magnetosome aus der REM-Aufnahme einbezogen, da diese zum Zentrum der aktiven Fläche am nächsten liegen. Ein weiterer Grund liegt in der großen Lücke in der Gesamtkette, ab Magnetosom Nummer 16. Durch diese große Lücke wird

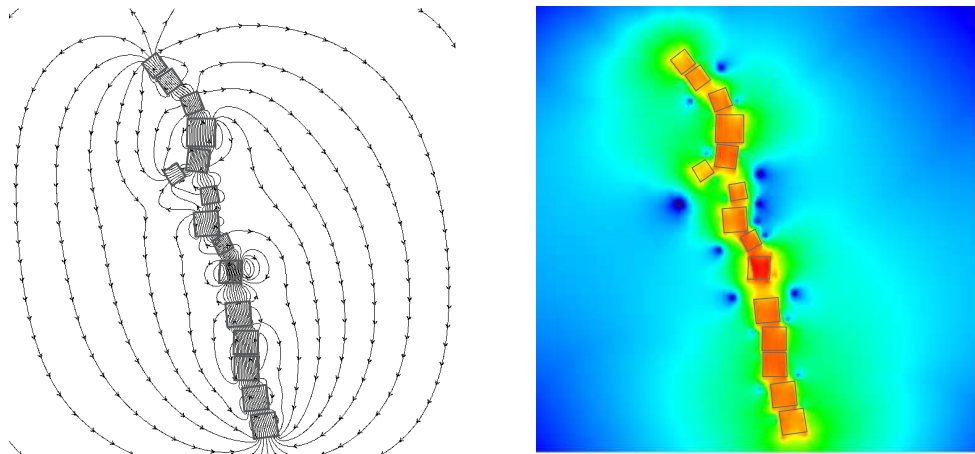
<sup>12</sup>Kreis, bzw. Kugelformen sind in dem verwendeten Programm zur Visualisierung nicht verfügbar und lassen sich nur schwer aus anderen Formen erzeugen.



**Abbildung 7.25:** Grundbild der Musterkonfiguration der Kette auf S3-2Pr2-2 Kreuz b als Grundlage für Visualisierungen des Streufeldes. Links ist der nach dem REM-Bild (unten rechts) rekonstruierte Kettenverlauf gezeigt; daraus wurde aus rechteckigen Grundformen, die Maske zur Visualisierung des Feldverlaufs nachgebildet (rechtes Bild oben). Die Pfeile deuten die für die Visualisierung angenommenen Magnetisierungen der einzelnen Magnetosome an.

vermutlich das Gesamtgefüge der Kette aufgelöst. Die Kettenfragmente sind entkoppelt und können sich individuell verhalten. Die in Abbildung 7.25 angegebene magnetische Grundkonfiguration basiert auf der Annahme, dass die einzelnen Magnetosome entlang der imaginären Kettenachse (bzw. Teilkettenachsen) magnetisiert sind. Insbesondere für Magnetosom 6 und der kleineren Lücke zwischen Magnetosom Nummer 5,7 und 8 ist dies aber nur schwer umsetzbar. Die Kette zerfällt bis Magnetosom 16 betrachtet, grob in mindestens zwei Teilketten bzw. -fragmente. Das erste und zum Zentrum der aktiven Fläche am nächsten gelegene Fragment besteht aus den Magnetosomen 1 bis 6. Hier sind aber auch die aus der REM-Aufnahme bestimmten Abstände deutlich größer (zwischen 10 und 20 nm) als in der natürlichen Konfiguration. Vermutlich ist





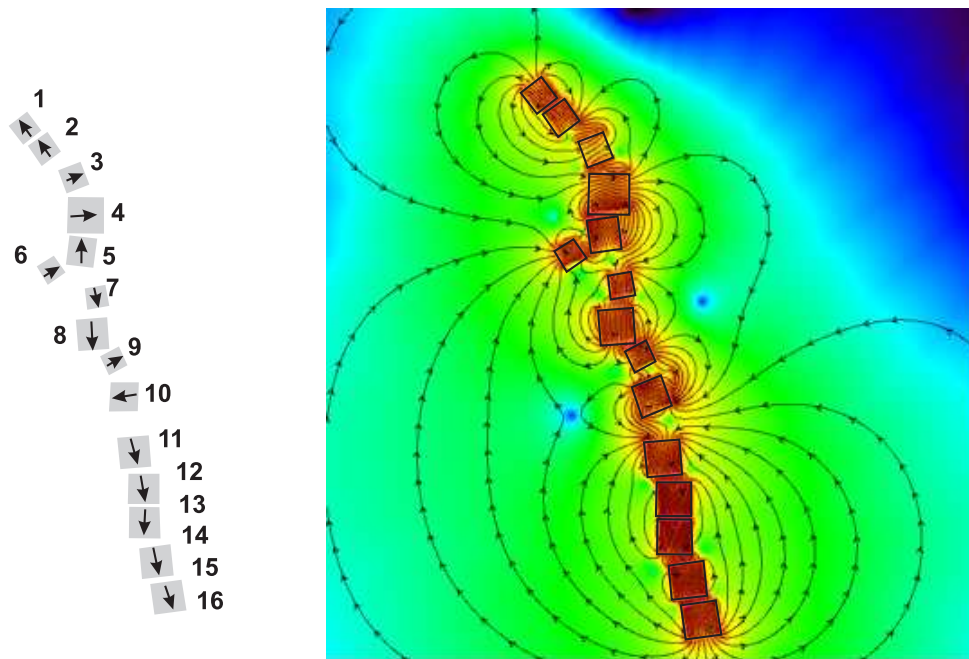
**Abbildung 7.26:** Visualisierung des magnetischen Streufeldes der Kette Probe S3-2Pr2-2 Kreuz b in der Ebene der Kette. Im linken Bild ist der Verlauf der Feldlinien dargestellt, im rechten Bild die dazu gehörige logarithmische Darstellung der magnetische Flussdichte.

dies der für die Mikro-Hallmessungen relevante Kettenabschnitt. In der zweiten Teilkette bis Magnetosom Nummer 16, findet man einen vergleichsweise linearen Abschnitt, mit eng beieinander liegenden Magnetosomen (11 bis 16). Dieser ist parallel versetzt zum ersten Teilstück.

In Abbildung 7.26 sind die, mit dem Programm *vizimag* (siehe Kapitel 5) ermittelten Visualisierungen des magnetischen Streufeldes, der in Abbildung 7.25 angenommenen magnetischen Konfiguration der Kette auf Probe S3-2Pr2-2 Kreuz b dargestellt. Es sei nochmals betont, dass auf Grund der Tatsache, dass aus den rasterelektronischen Aufnahmen nicht die exakte Form und kristallografische Lage der einzelnen Magnetosomen zueinander ermittelt werden kann, nur eine mögliche, angenommene Konfiguration der magnetischen Orientierungen der einzelnen Magnetosome angegeben werden kann. Die erhaltenen Ergebnisse zum Streufeld, vermitteln ein grobes Bild der Verhältnisse in der Probenebene (da die Maske in Draufsicht ermittelt wurde) und lassen Rückschlüsse auf die senkrechte Komponente<sup>13</sup> zu.

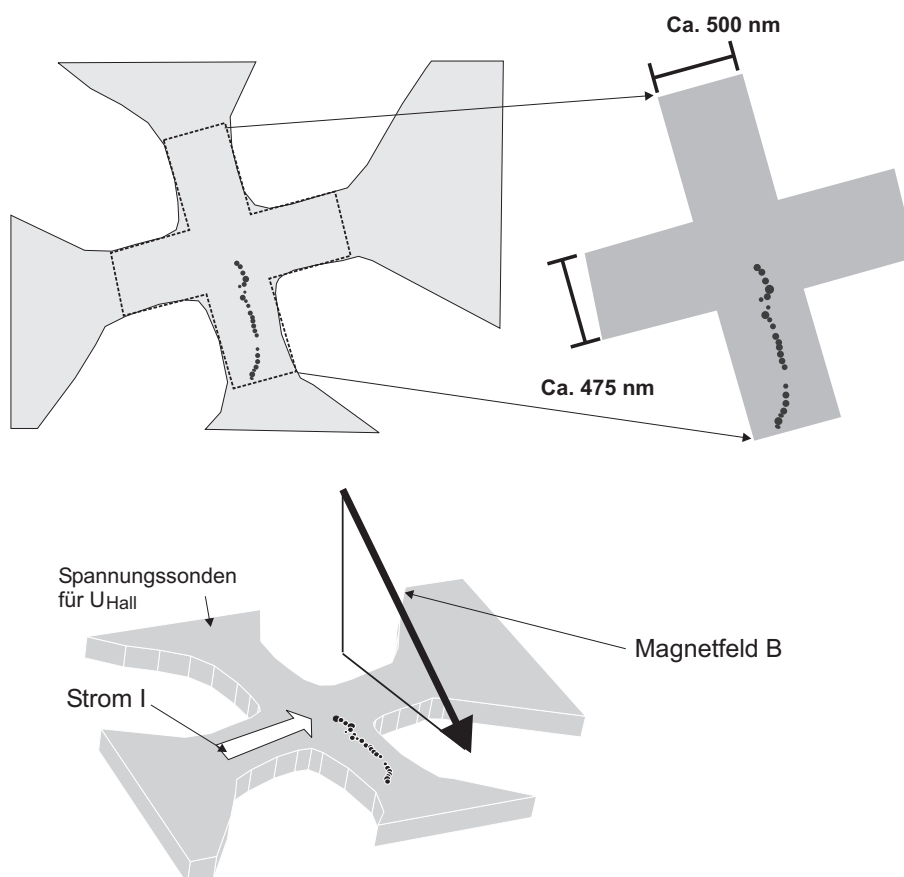
In Abbildung 7.26 erkennt man, dass vor allem im Nahfeld durch die unregelmäßige Form und den unterbrochenen Verlauf der Kette das magnetische Streufeld vom idealen Dipolfall deutlich abweicht. Der magnetische Fluß folgt innerhalb der Magnetosomen dem Kettenverlauf, weicht aber in Fällen wo versetzte Magnetosome die Konfiguration stören, auch davon ab, wie beim Magne-

<sup>13</sup>Dies ist die für die Messungen mit Mikro-Hallmagnetometrie entscheidende physikalische Größe.



**Abbildung 7.27:** Visualisierung des magnetischen Streufeldes der Kette Probe S3-2Pr2-2 Kreuz b in einer ungeordneteren Konfiguration als bei 7.26. Links ist die, in dieser Visualisierung angenommene magnetische Konfiguration gezeigt. Im rechten Bild und im Inset sind die Felddichte dieser Konfiguration (nicht logarithmisch) dargestellt.

tosom Nummer 6 am deutlichsten erkennbar ist. Dies konnte auch in elektro-nenholografischen Messungen an Magnetosomenketten bestätigt werden (siehe Abbildung 5.14). Bei Magnetosom 10 kommt es nach den, durch das Visualisierungstool errechneten Felddichten, zu einer starken Verdichtung der Feldlinien in diesem Magnetosom. Hier ist auch die Feldliniendichte in unmittelbarer Umgebung erhöht. Die unmittelbar darauf folgende Lücke im Kettenverlauf verstärkt u.U. diesen Effekt. Grundsätzlich ist der magnetische Fluß insbesondere im Nahfeld deutlich bestimmt durch die Abweichungen der Kette von ihrer linearen und geradlinigen Form. An Stellen mit größeren Abständen der Magnetosomen zueinander (wie zwischen Magnetosom 2 und 3 und noch deutlicher an Magnetosom 10 und 11) bzw. auch bedingt durch Versetzungen der Magnetosomen zueinander, ergeben sich in der Feldliniendichte deutliche Minima. Das erste Kettenfragment weist im Vergleich zum unteren Fragment bzw. zum Mittelteil der Kette eine erhöhte Feldliniendichte in kleinen und mittleren Abständen zur Kette auf. Sollte diese Konfiguration vorliegen, wäre vor allem der obere Kettenabschnitt im Bereich der aktiven Fläche entscheidend für die



**Abbildung 7.28:** Schematische Darstellung der Lage der Kette von Probe S3-2Pr2-2 Kreuz b auf der eingeschränkten Hallbar. Im linken oberen Bild sind schematisch die nach einer REM-Aufnahme ermittelten Verhältnisse dargestellt. Rechts oben sind die daraus bestimmten Abmessungen von Strom- und Spannungspfaden angegeben. Unten in Schrägansicht, die geometrische Situation bei angelegtem Magnetfeld.

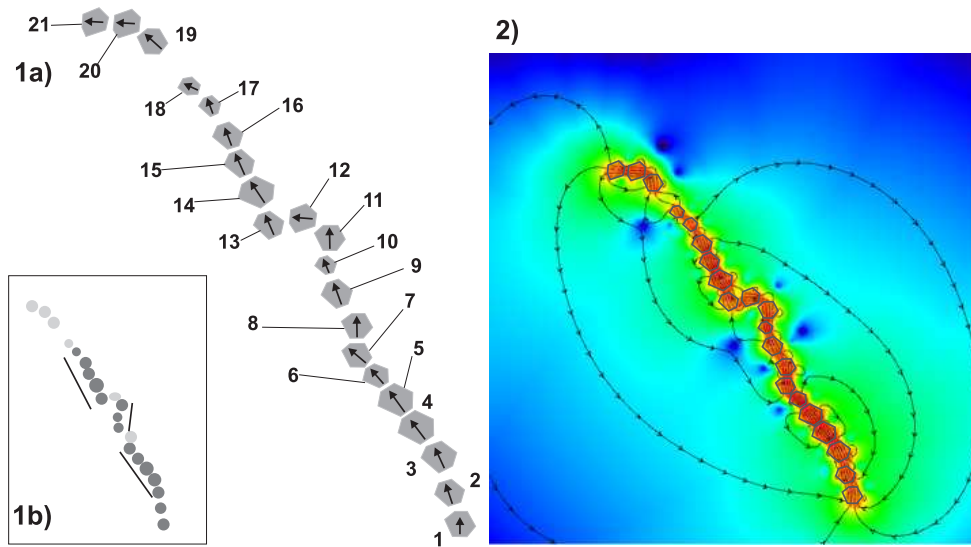
Messungen mit der Methode der Mikro-Hallmagnetometrie.

Diese Kette ist zwar länger als die bisher beschriebenen Ketten, aber auch durch stärkere Abweichungen und Anomalien vom linearen, idealisierten Zustand gekennzeichnet. Am auffälligsten sind die vergleichsweise großen Lücken im unteren Drittel (Kettenfragment Magnetosomnummer größer 16) und im oberen Bereich der Kette. Diese führen faktisch zu einer magnetischen Entkoppelung der jeweiligen Teilketten, d.h. die einzelnen Kettenfragmente können auch unterschiedliche Magnetisierungskonfigurationen aufweisen, wie auch in [120] beschrieben. Dies ebenso wie die Tatsache, dass die reale kristallografische Anordnung der Kristalle zueinander aus den REM-Aufnahmen nicht erschließbar

ist, macht es schwierig auf die tatsächliche magnetische Ordnung der Ketten zu schließen. Im Folgenden soll eine der verschiedenen denkbaren magnetischen Konfigurationen dargestellt werden, welche von einer teilweise in der Kettenebene abweichenden magnetischen Konfiguration ausgeht, die nicht mehr entlang der Kettenachse magnetisiert ist. In Abbildung 7.27 ist im linken Bild die hypothetische Magnetisierungskonfiguration und im rechten Bild die dazugehörige Visualisierung der Feldliniendichte (überlagert durch die Darstellung der Feldlinien) abgebildet. In diesem Beispiel wird von einer magnetischen Konfiguration ausgegangen, bei der Teile der Kette, z.T. auch nur einzelne Magnetosome, nicht entlang der Kettenachse magnetisiert sind. In Abbildung 7.27 betrifft dies vor allem die Magnetosome 3, 4, 9 und 10. Annahme ist, dass die Magnetosome nicht mehr an die strukturellen Merkmale der Magnetosomenkette gekoppelt sind und auf der Probe abweichend von der Achse zum liegen kommen. Außerdem sind in Abbildung 7.27 Kettenfragmente (Magnetosome 7,8 und 11 bis 16) entgegen der restlichen Kette, aber entlang der Kettenachse magnetisiert. Der Feldlinienverlauf und die Feldliniendichte vermitteln ein anderes Bild als in Abbildung 7.26. Auch in näheren und mittleren Abständen von der Kette weicht das Feld deutlich von einem Dipolfeld ab. Der Fluss der Feldlinien folgt insbesondere an den beschriebenen Abweichungen nicht mehr dem Kettenverlauf. Dies führt zu Verzerrungen der Feldlinien am Rande der Kette und damit auch zu höheren Feldliniendichten bei mittleren Abständen von der Kette. Eine solche Konfiguration liefert auch ein abweichendes Bild hinsichtlich des Hystereseverhaltens. Je nach Winkellage des äußeren Magnetfeldes zur Kette liegen einzelne Magnetosome bezogen auf ihre leichten Achsen versetzt zum Magnetfeld, und tragen mit abweichenden Anteilen zum Signal bei.

In Abbildung 7.28 sind die geometrischen Gegebenheiten auf der Probe S3-2Pr2-2 Kreuz b nochmals in einer Übersicht zusammengefasst. Nach einer rasterelektronischen Aufnahme wurde eine Schemazeichnung des eingeschränkten Hallkreuzes erstellt. Die Kette ist fast ideal auf der Mitte der aktiven Fläche gelegen. Wie aus dieser Abbildung deutlich wird, weichen die verwendeten Hallsensoren von einem idealen Kreuz, mit quadratischen Abmessungen ab. Dies lässt sich auch in den Messungen nachweisen. Auch dieses Kreuz zeigt Eckenrundungen, was die genaue Ermittlung der aktiven Fläche erschwert. Die Abmessungen der Hall- und Strompfade betragen respektive rund 500 nm und ca. 475 nm. Unter Berücksichtigung einer Verarmungslänge von ca. 100 nm für GaAs-AlGaAs Heterostrukturen, umfasst die aktive Fläche des Sensors einen Bereich von ca.  $300 \times 275$  nm.

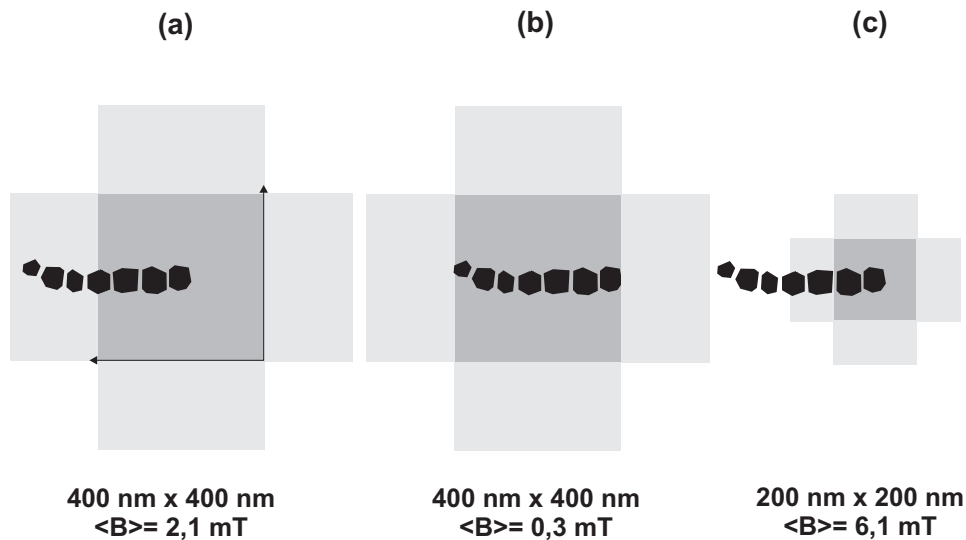
Als Abschluss dieses Teilkapitels zur Messung an der Probe S3-2Pr2-2 Kreuz b sei zum Vergleich auf die Visualisierung des Streufeldes von Probe S3-2Pr1-2



**Abbildung 7.29:** Visualisierung der angenommenen, geordneten magnetischen Konfiguration der Probe S3-2Pr1-2 Kreuz m. In Bild 1a) ist die aus dem REM-Bild erhaltene Grundrekonstruktion gezeigt, in der, angedeutet durch Richtungslinien, bestimmte Kettenabschnitte identifizierbar sind. 1b) zeigt die Maske, die der Visualisierung des Streufeldes zu Grunde lag. Im Bild 2) ist das Streufeld und die Feldliniendichte in logarithmischer Auftragung dargestellt.

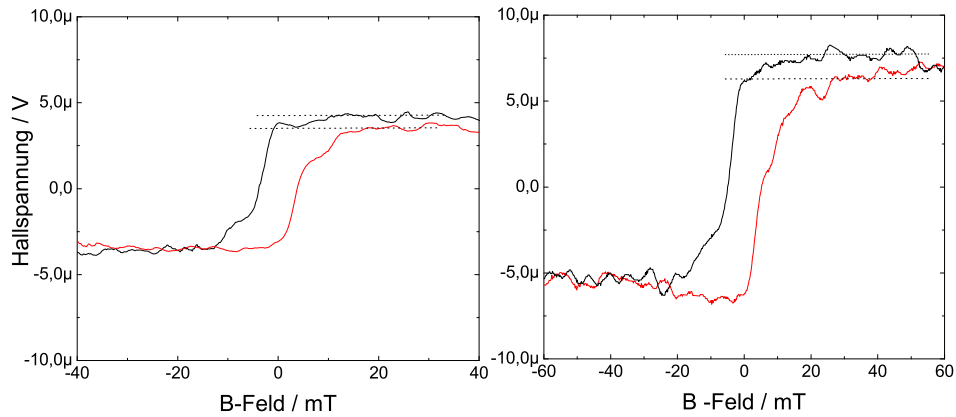
Kreuz m (siehe Abbildung 7.29) eingegangen. Eine Messung zu dieser Kette wurde in Abbildung 7.15 bereits vorgestellt. Im Vergleich zur Kette auf Kreuz b Probe S3-2Pr2-2 ist hier die Kette noch deutlich s-förmiger im Verlauf. Magnetosom 1 sollte sich idealerweise im Zentrum der aktiven Fläche befinden. In diesem Fall wurden als Maske für die Visualisierung, die Magnetosomen als Schnitte ihrer idealisierten kubooktahedralen Form angenähert. Die Lage der Magnetosome zueinander und damit die Anordnung der Kristallflächen, konnte aus den REM-Aufnahmen nicht ermittelt werden. Hier wurde deshalb von einer entlang der Teilkettenachse verlaufenden Anordnung der einzelnen Magnetosomen ausgegangen. Durch die Interpretation der Konfiguration der Kette aus der rasterelektronischen Aufnahme, wurden zusammengehörige Kettenabschnitte identifiziert. Bei diesen Kettenabschnitten wurde angenommen, dass sie nahezu die gleiche Richtung der Magnetisierungen der einzelnen Magnetosome aufweisen. Dies ist aber nur unter der Annahme gültig, dass die Kette bis auf die Fragmentierung in Kettenabschnitten, in ihrer Kristallausrichtung erhalten bleibt. Mit diesen Grundannahmen wurde die in Abbildung 7.29 2) abgebildete Visualisierung des Streufeldes und der Feldliniendichte errechnet. Als wichtigste Schlussfolgerung aus dieser Visualisierung läßt sich ersehen, dass

trotz deutlicher Abweichung der Kette von der linearen Form, der magnetische Fluss also die magnetischen Feldlinien in den Magnetosomen, dem Kettenverlauf folgt. Auch bei nahezu rechtwinkligen Richtungsänderungen der Kette, wie bei den Magnetosomen 12 und 13, folgt der magnetische Fluss der Kettenachse (unter Annahme der im Bild 1a) angegebenen magnetischen Konfiguration).



**Abbildung 7.30:** *Unterschiedliche Positionen einer Magnetosomenkette auf dem Sensor (Bild (a) und (b)) und die unterschiedliche Größe der aktiven Fläche haben Einfluss auf die Stärke des gemessenen Streufeldes. Die Streufeldwerte wurden mit dem B-Prober des LLG Micromagnetic Simulator berechnet. Der vertikale Abstand der Ketten zum 2DEG betrug jeweils 50 nm, als Kette wurde die in Kapitel 5 beschriebene Maske als Grundmodell verwendet.*

Einige an Magnetosomenketten gemessenen Hysteresekurven zeigen eine deutliche Asymmetrie (siehe Abbildung 7.31). Im positiven Hochfeld erreicht der Upsweep nicht die Sättigungsmagnetisierung des Downsweeps. Dieser Effekt tritt vereinzelt bei bestimmten Ketten auf. Beim Upsweep wird folglich nicht die selbe magnetische Konfiguration erreicht wie beim Downsweep. In [124], ist die Asymmetrie in der Hysterese mit metastabilen Zustände während des Ummagnetisierungsprozesses erklärt. Eine alternative Erklärung könnte in der ungeordneten magnetischen Konfiguration liegen. So können u.U. im Upsweep im Gegensatz zum Downsweep einzelne Magnetosome nicht oder in anderem Maße zum Ummagnetisierungsprozess beitragen, da sie im Upsweep umgelagert wurden. In Abbildung 7.31 zeigt die rechte Messung erst bei deutlich größeren Feldern  $> 50$  mT eine Deckung von Up- und Downsweep.



**Abbildung 7.31:** Bei den an zwei verschiedenen Ketten durchgeführten Messungen ergibt sich im positiven Hochfeld keine Deckung von Up- und Down-sweep. Die Skala für die Hallspannung ist identisch für beide Graphen.

### Diskussion weiterer Einflüsse auf die Messungen

Bisher wurde außer Acht gelassen, wie die Lage und Konfiguration der Kette auf der Kreuzmitte der aktiven Fläche Einfluss auf das Messsignal hat. Messungen auf Basis der Mikro-Hallmagnetometrie können dadurch teilweise erheblich beeinflusst werden, da ein nicht ideal auf der aktiven Fläche positionierter Magnet einen anderen Beitrag zum, für das Signal verantwortliche Streufeld liefert. Im Rahmen von Arbeiten (siehe z.B. [94]) zur Mikro-Hallmagnetometrie war es durch den Probenprozess deutlich besser steuerbar, wie ein Magnet auf der aktiven Fläche positioniert wurde. In dieser Arbeit waren, wie in Kapitel 4 ausführlicher beschrieben, die Positioniergenauigkeiten der magnetischen Teilchen von zusätzlichen Faktoren abhängig. Außerdem ergibt sich eine Abhängigkeit des Signals von der Kettenlänge. Betrachtet man eine nicht zu lange Kette, so gilt prinzipiell die Aussage, dass am Austrittspunkt des magnetischen Feldes an den Kettenenden, unter Annahme einer in-plane Magnetisierung, das magnetische Streufeld identisch ist wie bei einer kurzen Kette. Dennoch ergeben sich im Fernfeld drastische Unterschiede. Das magnetische Feld muss bei langen Ketten deutlich weiter in den Raum hinausreichen, da das Feld eine über eine längere Strecke geschlossene Kurve bilden muss. Diese und weitere

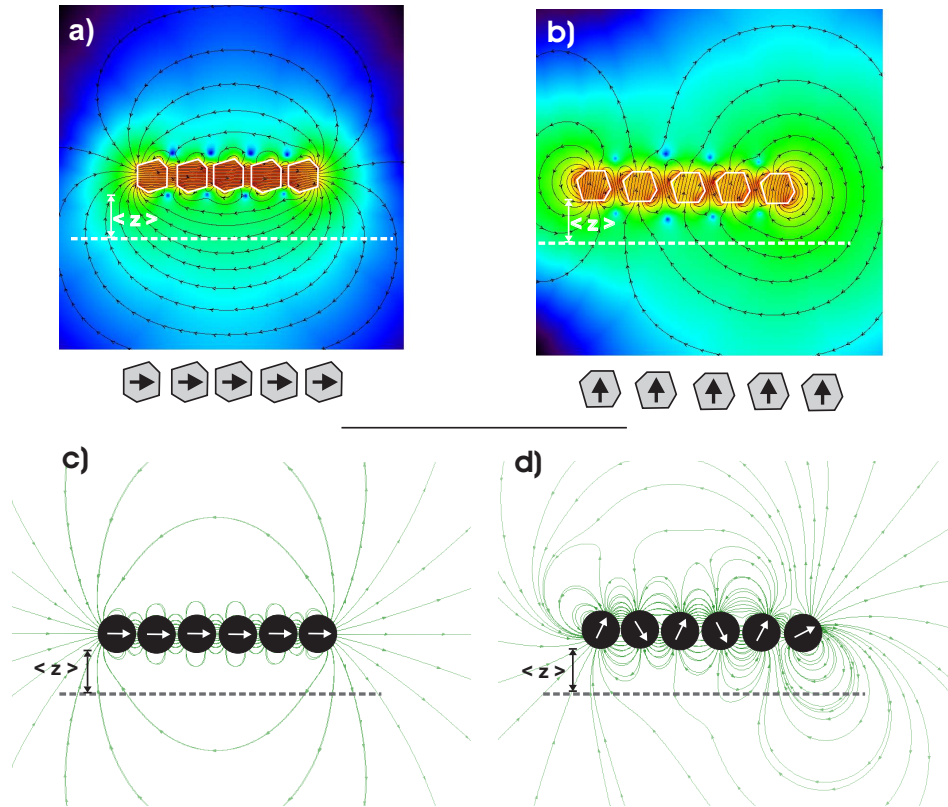
re Einflüsse spielen bei den Messungen an Magnetosomenketten mit Hilfe der Mikro-Hallmagnetometrie eine z.T. erhebliche Rolle. Im Folgenden sollen einige Aspekte hierzu näher erläutert und diskutiert werden.

Aus den Simulationen mit dem Programm *LLG Micromagnetic Simulator* und dem Tool *B-Prober*, lassen sich die zu erwartenden Signalstärken, abhängig von der Größe der aktiven Fläche, der Stromstärke und der Lage der Kette auf der aktiven Fläche, ermitteln. Mit dem B-Prober lassen sich damit Voraussagen zur zu erwartenden Signalstärke bei bestimmten Parametern treffen. Genauer auf die Funktionsweise und Grundlage der Berechnungen mit dem B-Prober wird in [46] eingegangen. Als Ausgangslage (3D-Maske) wurden die im Kapitel 5 beschriebenen Simulationen an der Kette mit sieben Magnetosomen verwendet. Die Einflüsse, insbesondere der Lage der Kette auf der aktiven Fläche und deren Größe, spielt eine beträchtliche Rolle für die zu erwartende Signalthöhe. Nach den Ausführungen von Rahm in [46] ergibt sich, bestätigt durch Simulationen mit dem B-Prober, dass das zu erwartende Signal maximal wird, wenn man ein Kettenende auf die Mitte der aktiven Fläche positioniert. Die Lage auf der aktiven Fläche, der Abstand vom 2DEG und weitere andere Faktoren haben damit deutliche Einflüsse auf die Signalstärke.

Der Einfluss der Größe der aktiven Fläche und der Position der Kette auf dieser, ist in Abbildung 7.30 gezeigt. In Teilbild (a) von Abbildung 7.30 ist die Kette mit sieben Magnetosomen zentral auf der aktiven Fläche positioniert. Es ergibt sich bei einer Fläche von  $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$  eine zu erwartende Signalstärke von 21 Gauss bzw. 2,1 mT. Die berechneten Werte für das mittlere Streufeld wurden aus LLG Micromagnetic Simulationen erhalten. Bei einer Halbierung der aktiven Fläche von  $400\text{ nm} \times 400\text{ nm}$  auf  $200\text{ nm} \times 200\text{ nm}$  (siehe Bild (c) in Abbildung 7.30) verdreifacht sich die zu erwartende Signalstärke des magnetischen Streufeldes. Eine wie in Abbildung 7.30 (b) gezeigte Konstellation, bei der die Kette nicht mit einem Kettenende, sondern mittig auf dem Zentrum der aktiven Fläche positioniert ist, verringert das Signal deutlich, im Falle dieses Beispiels von 21 Gauss (2,1 mT) auf 3 Gauss (0,3 mT). Da das magnetische Streufeld über die gesamte aktive Fläche gemittelt wird, heben sich hier die nahezu symmetrischen Feldlinienbeiträge auf, da fast genauso viele Feldlinien die aktive Fläche von oben nach unten durchstoßen wie umgekehrt. Durch die Simulationen mit dem B-Prober bestätigt, ergab sich eine, für das gezeigte Beispiel bei einer Stromstärke von  $10\text{ }\mu\text{A}$  zu erwartende Signalstärke des Hallsignals von ca.  $10\text{ }\mu\text{V}$ . Dies entspricht den Signalstärken in den bereits vorgestellten Messungen.

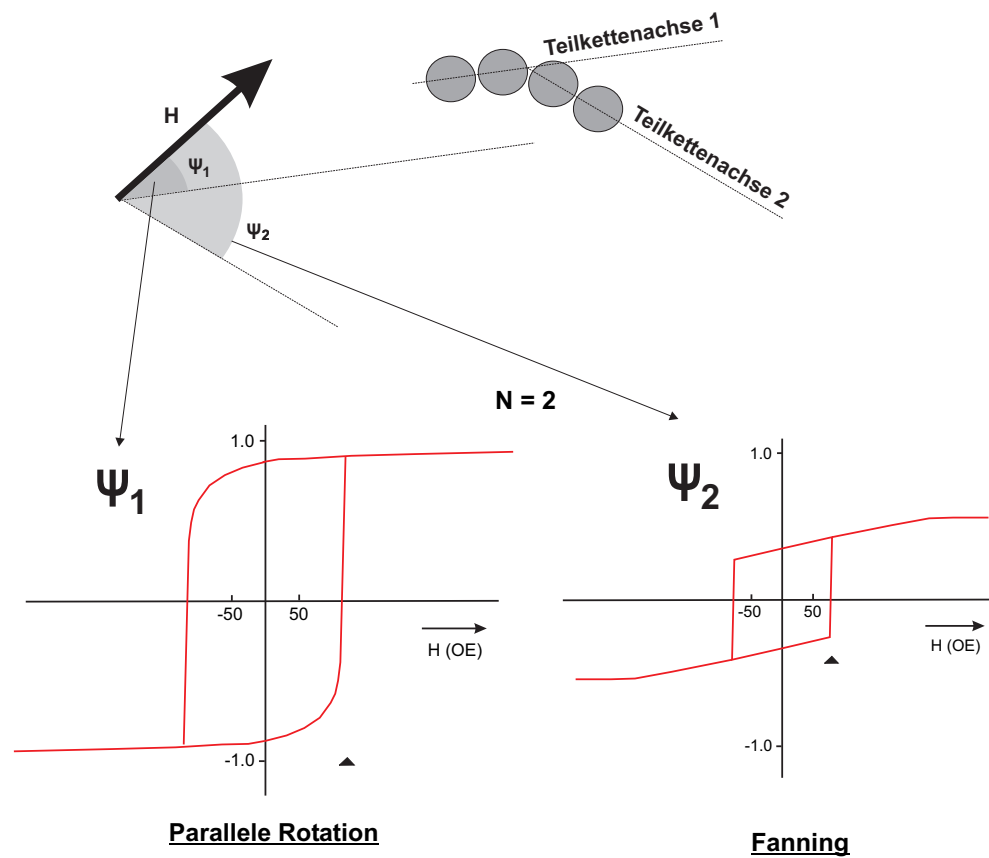
Im Rahmen der Arbeit von Rahm [46] wurden auch Abhängigkeiten des mittleren magnetischen Streufeldes vom Abstand des magnetischen Teilchens zum





**Abbildung 7.32:** Schematische Darstellung des Streufeldes zweier unterschiedlicher Kettenkonfigurationen, links mit der Magnetisierung entlang der Kettenachse. Im rechten Teil des Bildes b) und d) weist die Magnetisierung der Magnetosomen out-of-plane. Die Bilder a) und b) zeigen jeweils die Feldliniendichten einer Kette mit 5 Magnetosome. Bei einer symmetrischen Anordnung der aktiven Fläche (gestrichelte Linie in der Entfernung  $\langle z \rangle$  des 2DEG zur Oberfläche der Probe) eliminieren sich die ein und austretenden Feldkomponenten Bild c). In Bild d) ist die Konfiguration im out-of-plane Fall dargestellt. Hier gibt es je nach Lage der aktiven Fläche einen Streufeldbeitrag in der Ebene des 2DEG. Oben Visualisierung nach vizimag 3.14 und unten mit efield.

2DEG (2DEG Tiefe  $\langle z \rangle$ ) und zur Größe der aktiven Fläche  $A$  mit Hilfe des B-Probers simuliert. Die verwendete magnetische Probe war eine Permalloy - Scheibe mit einer Dicke  $t = 30$  nm, einem Durchmesser von  $D = 500$  nm und einer Sättigung inplane [46]. Diese Simulationen dienen vornehmlich als Grundlage zur Abschätzung und Interpretation der Größenordnung, der zu erwartenden Messsignale (mittleres gemessenes Streufeld) und um die optimale Lage der magnetischen Teilchen auf der aktiven Fläche zu bestimmen. Bei einer Fläche von  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  und einem mittleren 2DEG-Abstand von



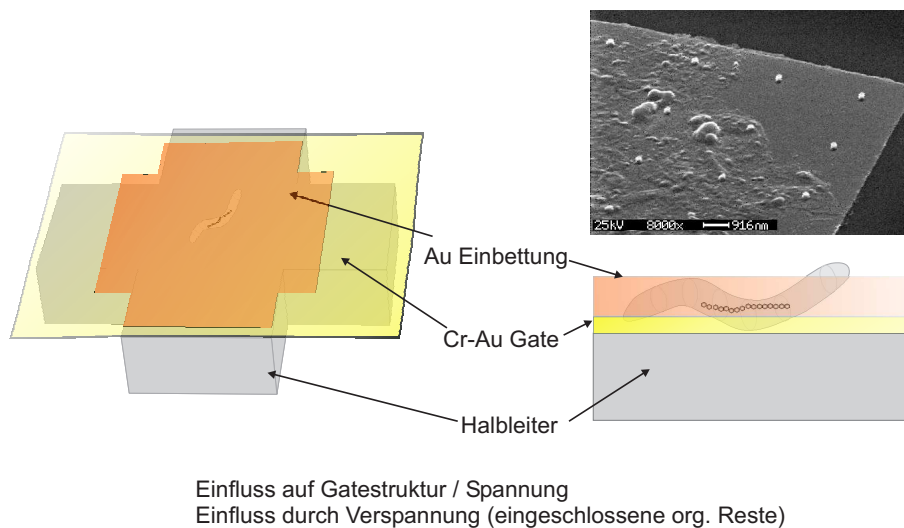
**Abbildung 7.33:** Schematische Darstellung des möglichen Einflusses der Teilketten auf das effektive Koerzitivfeld und die Hysterese, verursacht durch unterschiedliche Winkellagen der Kettenachsen zum äußeren Feld. Nach dem Kuglkettenmodell (Graphen unten nach [58]) ergeben sich je nach Winkellage des äußeren Feldes zur Kettenachse, bevorzugte Ummagnetisierungsmoden mit unterschiedlichen Koerzitivfeldern und Hystereseverläufen.

$\langle z \rangle = 40$  nm, ergibt sich für die Permalloyscheibe ein zu erwartendes mittleres magnetisches Streufeld von  $\langle B \rangle = 20,6$  mT. Dieses reduziert sich bei einer Zunahme des Abstandes vom 2DEG auf 70 nm auf 17,05 mT, was einer Abnahme des Signals von ca. 15 % entspricht. Bei einer größeren aktiven Fläche von  $700 \text{ nm} \times 700 \text{ nm}$  nimmt das zu erwartende Signal von 11,3 mT (bei 40 nm 2DEG-Abstand) auf 10,6 mT (70 nm 2DEG-Abstand) also um ca. 6 % ab. Wie bereits im Kapitel 5 beschrieben, kann es zwischen dem, mit Hilfe des B-Probers ermittelten, mittleren magnetischen Streufeldes  $\langle B \rangle$  und der Magnetisierung der Probe, zu Unterschieden in den Werten kommen. Darüber hinaus sind die simulierten Werte für  $\langle B \rangle$  um ca. 30 % größer als die tatsächlich gemessenen (siehe [46]). Eine mögliche Ursache liegt in der Tatsache, dass die tatsächliche

Größe der aktiven Fläche experimentell nicht zugänglich ist. Da die benutzten Halbleiterheterostrukturen eine Verarmungslänge am Probenrand aufweisen, ist aus REM-Aufnahmen nicht die direkte Größe der tatsächlichen aktiven Fläche erschließbar. Darüberhinaus spielt auch das Transportverhalten in der Probe eine Rolle, welches von der theoretischen Vorhersage und Annahme abweichen kann. Auch die magnetische Ordnung der einzelnen Magnetosomen ist aus REM-Aufnahmen nicht erschliessbar. Da das magnetische Streufeld mit  $\frac{1}{r}$  mit dem Abstand  $r$  abnimmt, ergibt sich eine Verminderung um ca. 10 %.

Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln erwähnt, kann man bei den hier vorgestellten Messungen nicht zwingend von der natürlich zu erwartenden Orientierung der Magnetosomen (leichte magnetische Achse entlang der Kettenachse) ausgehen. Der Probenpräparationsprozess beeinflusst den Zusammenhalt der Magnetosomenkette, was bis zu ihrer Auflösung führen kann. Deswegen kann man von einer, von der natürlichen Konfiguration abweichenden magnetischen Orientierung der Magnetsomen ausgehen. Andere Konfigurationen haben einen abweichenden Streufeldbeitrag als eine Kette, die entlang der Kettenachse magnetisiert ist. Wie in Abbildung 7.32 im rechten Teil des Bildes (siehe b) und d)) verdeutlicht, sind bei einer Out-of-plane magnetisierten Kette die Streufeldkomponenten in und aus dem 2DEG, je nach Konfiguration unterschiedlich und können mit einem Nettowert zum Signal beitragen.

Ein weiterer Aspekt zur Interpretation der Hysteresekurven von Magnetosomenketten ist die Lage der Teilketten zum äußeren Feld. Dies ist schematisch in Abbildung 7.33 gezeigt. Wie im Kapitel 2.5.4 dargestellt, ist eine mögliche theoretische Beschreibung der magnetischen Eigenschaften von Magnetosomenketten durch das Kugelkettenmodell möglich [57] [58]. Wie dort gezeigt, ist das Koerzitivfeld einer idealisiert angenommen Kette aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Kugeln u.a. abhängig von der Winkellage der Kette zum äußeren Feld. Die Winkellage der Probe bei der Messung im gekippten Zustand verursacht auch eine Komponente Inplane in der Probenebene. Die vermessenen Ketten weisen teilweise deutliche Fragmentierungen in Teilketten auf, die unterschiedliche Winkellagen zum äußeren Feld einnehmen. Nach dem Kugelkettenmodell ist die Koerzitivfeldstärke abhängig von der Winkellage der Kugelkette zum äußeren Feld. Das Koerzitivfeld der vermessenen, aus einzelnen Teilketten bestehenden Kette, kann teilweise aus den Anteilen der Teilketten zusammengesetzt sein. In Abbildung 7.33 sind schematisch zwei Teilketten mit den unterschiedlichen Achsen gezeigt. Die Achsen der Teilketten bilden mit dem Magnetfeld  $H$  die Winkel  $\psi_1$  und  $\psi_2$ . Im unteren Teil von Abbildung 7.33 sind die jeweiligen theoretisch [58] berechneten Hysteresekurven ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Kugelketten, uniaxiale Anisotropie mit leichter Richtung entlang  $\langle 111 \rangle$ ) für den Fall der parallelen Rotation und für das Fanning für den



**Abbildung 7.34:** In der auf dem Gate aufgetragenen Au-Einbettung können Reste organischen Materials eingeschlossen sein. Hierbei kann es zu Verspannungen im Gate und eventuell auch im darunterliegenden Halbleiter kommen. Dies kann sich auf das Messsignal auswirken. Das obere rechte Bild verdeutlicht an Hand einer REM-Aufnahme, dass der Einschluß organischen Materials signifikant sein kann.

Fall  $n = 2$  gezeigt. Diese unterscheiden sich hinsichtlich der Koerzitivfeldstärke und in ihrer Form deutlich. Durch die Mikrohall-Messung werden die Anteile der verschiedenen Teilketten gemittelt. Die durch die LLG-Simulationen ermittelten Sprünge erfolgen verhältnismäßig abrupt, während dazu die Messungen ein langsames Ummagnetisieren über einen längeren Feldbereich aufweisen. Dieses Phänomen könnte durch die Einflüsse der einzelnen Teilketten und deren unterschiedliche Lagen zum äußeren Feld begründet sein.

Wie die vorausgehende Diskussion zeigt, sind bei der Interpretation der Messungen viele Faktoren und Nebenbedingungen zu beachten, die teilweise nur vage ermittelt werden können. Im Folgenden werden nur einige Aspekte stichpunktartig zusammengefasst:

- Der Versatz der Kette zum Zentrum der aktiven Fläche des Sensors bewirkt eine Abnahme des Signals.
- Der Abstand einzelner Magnetosomen zum sensitiven 2DEG kann auf Grund von Verunreinigungen für die einzelnen Magnetosomen unterschiedlich sein.

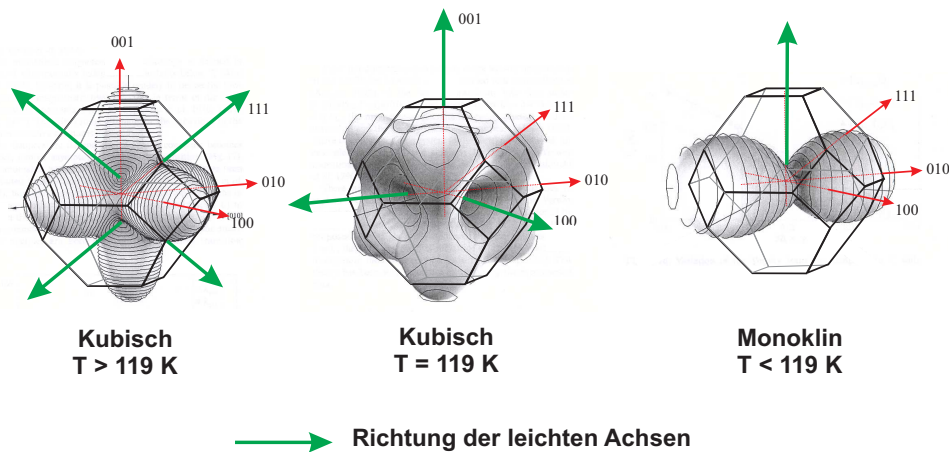
- Die Morphologie und der strukturelle Zusammenhalt der Kette kann durch den Probenpräparationsprozess beeinflusst oder völlig zerstört sein, so dass nicht mehr die natürliche Konfiguration auf dem Sensor vorliegt.
- Die Winkellage einzelner Teilketten tragen in unterschiedlichem Maße zum Koerzitivfeld der gesamten Kette bei.
- Der Einfluss von organischem Material auf die Wirkungsweise des Sensors ist nur schwer abschätzbar (Verspannungen des 2DEG etc. siehe Abbildung 7.34).
- Abweichungen der Hallsensorgeometrie (Eckenrundungen, Versatz Zuleitungen etc.) vom Ideal kann Auswirkungen auf das Messsignal haben.

### Der Einfluss der Messtemperatur

Durch den Vergleich mit anderen magnetischen Messmethoden, die an magnetischen Bakterien durchgeführt wurden, lassen sich weitere Hinweise und Grundlagen zur Interpretation gewinnen. In [120] wird durch elektronenholografische Messungen an individuellen Magnetosomenketten nachgewiesen, dass bei Raumtemperatur das magnetische Signal dominiert wird durch Wechselwirkungen der Magnetosome untereinander. Die Formanisotropie bewirkt, dass die Magnetisierung mit hoch parallelen und geraden Feldlinien, der Achse der einzelnen Magnetosome in Kettenrichtung folgt. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich ein anderes Bild; hier ist die durch die Elektronenholografie gemessene magnetische Induktion deutlich welliger entlang der Kettenachse. Dieses Verhalten könnte mit der gegenseitigen Beeinflussung von Wechselwirkungen der Teilchen untereinander und einer leichten Achse der Magnetisierung, die nicht mehr länger parallel zur Kettenachse verläuft, verknüpft sein [120].

Die Mikro-Hallmessungen in dieser Arbeit wurden zum Großteil unterhalb des isotropischen Punktes von Magnetit (130 K) und deutlich unterhalb der Temperatur des Verwey-Überganges (119 K; Siehe Kapitel 2.5.1) durchgeführt. Damit könnte ein entscheidender Grund für das beschriebene Magnetisierungsverhalten der Magnetosomenketten in der Veränderung der Richtung der leichten Achse der Magnetosome bei Raumtemperatur,  $\langle 111 \rangle$ -Richtung, zu tiefen Temperaturen liegen.

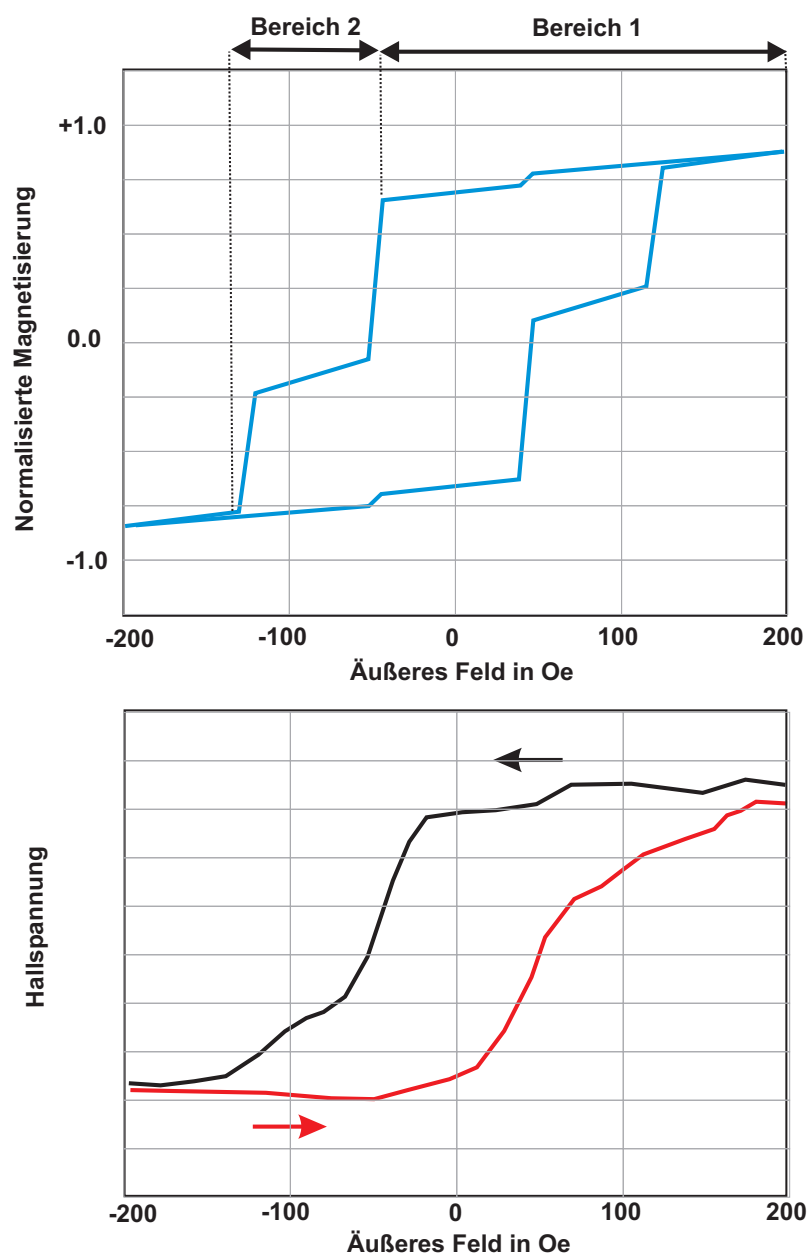
Wie in Abbildung 7.35 gezeigt, ändern sich am Temperaturpunkt  $T = 119$  K die magnetischen Anisotropie, aufgrund des kristallografischen Übergangs von kubisch zu monoklin. Die leichte Achse ändert sich von der  $\langle 111 \rangle$ -Richtung bei Temperaturen  $> 119$  K zur sogenannten c-Achse bei Temperaturen unterhalb von 119 K. Dies bewirkt ein komplett anderes magnetischen Verhalten unterhalb



**Abbildung 7.35:** Magnetit weist einen kristallografischen Übergang bei  $T=119 \text{ K}$  auf, bei dem die kristallografischen Achsen leicht umgeordnet werden. Der Einfluss auf die leichten magnetischen Achsen ist anhand der magneto-kristallinen Anisotropieflächen (in der idealisierten kubooktahedralen Kristallform der Magnetosome) gezeigt: Bei Raumtemperatur liegen diese entlang der  $\langle 111 \rangle$  Richtungen, wobei hier eine kubische Anisotropie vorliegt. Dies wandelt sich am Temperaturpunkt  $T=119 \text{ K}$  zu den  $\langle 100 \rangle$  Richtungen. Unterhalb dieser Temperatur findet die kristallografische Umordnung statt und die leichten magnetischen Richtungen liegen entlang einer neuen Kristallachse. Nach [125].

dieser Temperatur im Vergleich zur Raumtemperatur. Elektronenholografische Konturaufnahmen der magnetischen Induktion zeigen [120], dass bei tiefen Temperaturen unterhalb des kristallografischen Übergangs von Magnetit bei  $T = 119 \text{ K}$  (isotropischer Punkt von Magnetit bei  $T = 130 \text{ K}$ ) die Magnetisierung der Magnetosomen einen s-förmigen Verlauf annimmt. Dies lässt auf eine größere Variation der magnetischen Richtungen in den Kristallen schließen. Die Welligkeit der Kontourlinien des magnetischen Flusses entlang der Kettenachse bei tiefen Temperaturen resultiert aus der Wechselwirkung von magnetokristalliner Anisotropie und Formanisotropie.

In [120] wird darüberhinaus folgender Effekt beschrieben: bei Ketten mit einem Knick in ihrem Verlauf kann durch ein starkes äußeres Magnetfeld, das senkrecht zur Kettenachse angelegt wird, die Magnetisierung der Kette in den beiden Teilketten in unterschiedliche Richtungen weisen. Auch dieser Effekt könnte bei den in dieser Arbeit beschriebenen Mikro-Hallmessungen eine Rolle spielen.

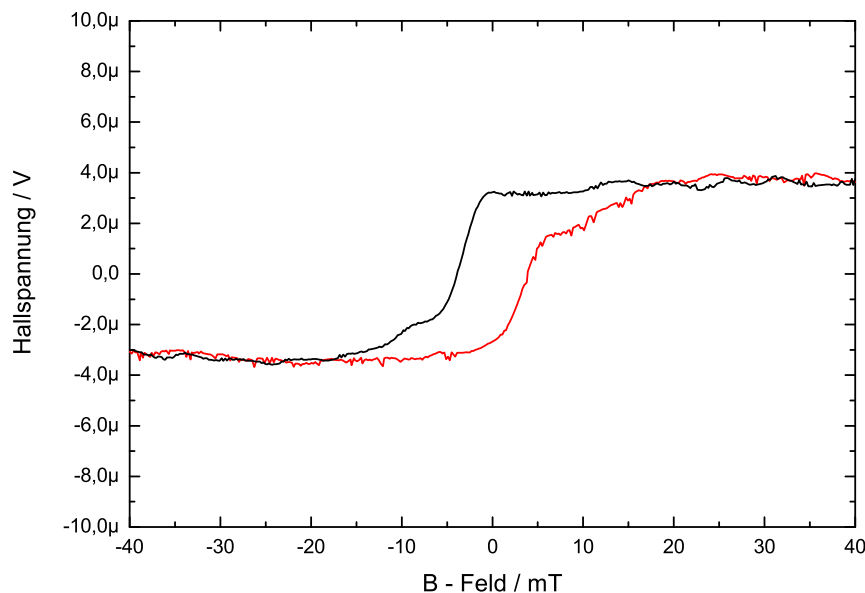


**Abbildung 7.36:** Qualitativer Vergleich zwischen Simulationsergebnis (oben; *in-plane*) und Messung (unten; *out-of-plane* an Probe S3-2Pr2-2 Kreuz b). Besonders im Downsweep sind in Simulation und Messung identische Charakteristika in den Kurven identifizierbar; zum einen der Bereich 1, in dem die Randmagnetosome schalten und der Bereich 2, der in den LLG-Simulationen als metastabiler Zwischenzustand (Fanning) erkannt wurde. Hier sind die Magnetosome jeweils wechselseitig in entgegengesetzte Richtung magnetisiert.

### Zusammenfassung Messungen

Die magnetischen Eigenschaften einer Anordnung von eng benachbarten Nanomagneten, resultieren aus einer fein abgestimmten Balance zwischen gegenwirkenden Effekten von Partikelgrößen, Morphologie, Kristallografie und Abstand der Magneten. Zusätzlich spielen äußere Faktoren wie die Temperatur und das angelegte Magnetfeld eine entscheidende Rolle. Die linearen Ketten von ferromagnetischen Magnetit-Kristallen aus magnetotaktischen Bakterien bieten ein hervorragendes Modellsystem, um die fundamentalen Effekte dieser Einflüsse zu studieren, die auf eng benachbarten Magneten einwirken.

In Abbildung 7.36 wird das theoretische Ergebnis der LLG-Simulationen mit



**Abbildung 7.37:** *Messung im Magnetfeldbereich von -40 mT bis 40 mT. Auch diese Messung zeigt den charakteristischen Verlauf, wie er bei nahezu allen bisher beschriebenen Messungen auftritt.*

einem typischen Messergebnis verglichen. Die aus LLG-Simulationen erhaltene Hysteresis basiert auf einer Kette von sieben Magnetosomen, die entlang der Kettenachse magnetisiert sind. Insbesondere im Downsweep zeigen Simulation und Messung den gleichen charakteristischen Verlauf. Bei fast identischen Werten des äußeren Feldes treten Sprünge im Signal, respektive in der Magnetisierung auf. Der in der Simulation mit der Ummagnetisierung der Randmagneto-



somen identifizierte Bereich (Bereich 1) findet sich auch in der Messung wieder. Im Bereich 2 tritt ein metastabiler Fanningzustand in den LLG-Simulationen auf (siehe Kapitel 5). Diese beiden Bereiche sind charakteristisch für alle Messungen (siehe Abbildung 7.37).

Die möglichen Einflüsse auf die Messung sind vielschichtig. Neben der durch den Probenpräparationsprozess verursachten Umordnung der Magnetosome kann auch die bei tiefen Temperaturen auftretende magnetokristalline Umordnung der leichten Achsen einen entscheidenden Einfluss auf die Messungen haben. Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten ersten Messungen an magnetischen Bakterien auf Basis der Mikro-Hallmagnetometrie demonstrieren die Leistungsfähigkeit dieser Methode.



## Kapitel 8

# Zusammenfassung und Ausblick

Niederdimensionale Halbleitersysteme und der bakterielle Biomagnetismus scheinen auf den ersten Blick zwei konträre Gebiete ohne konkrete thematische Überschneidung zu sein. Wie diese Arbeit verdeutlicht, lassen sich diese Themen im Rahmen der Untersuchung mikromagnetischer Prozesse mit magnetischen Messverfahren, wie der Mikro-Hallmagnetometrie in neuem Kontext vereinen und aus einem alternativen, gemeinsamen Blickwinkel sehen.

In dieser Arbeit wurde die bei anorganischen Mikromagneten erfolgreich angewandte Methode der Mikro-Hallmagnetometrie auf biologische Anwendungen erweitert. Biogene Mikromagnete, also bakteriell erzeugte Ketten von Magnetitkristallen im einkristallinen Zustand, und ihre magnetischen Eigenschaften wurden mit verschiedenen physikalischen Verfahren untersucht. Die Ermittlung von Hysterese-Kurven einzelner Magnetosomenketten über die Messung des mikromagnetischen Streufeldes lassen Rückschlüsse auf das mikromagnetische Verhalten biogener bakterieller Magnetitketten zu. Dies war bisher mit anderen Verfahren nicht zugänglich. Dabei wurde erstmals der Weg von der Kultivierung magnetischer Bakterien hin zu fertigen, mit Hilfe der Tieftemperaturmesstechnik messbaren Halbleiter-Proben beschritten. Interdisziplinäre Ansätze stellen die Grundlagen der Arbeit dar. So waren auf der einen Seite mikrobiologische Methoden, zum anderen die Chemie von organischen Monolagen wichtige Aspekte der Arbeit und bildeten unverzichtbare Bausteine zur Realisierung der Messungen. Hauptaugenmerk wurde auf die Mikro-Hallmagnetometrie mit 2-dimensionalen Elektronengasen gelegt. Zur Umsetzung der Ziele wurden komplett neue Verfahren entwickelt. Die Adhäsion der Mikroorganismen, der effektive Schutz der Halbleiteroberfläche und die gezielte Positionierung der magnetischen Proben auf dem Sensor waren dabei die Eckpfeiler.

Um die Adhäsion der Bakterien auf der Probenoberfläche und gleichzeitig einen effektiven Schutz des Halbleiters zu gewährleisten, wurde eine Kombination aus thermisch aufgedampften anorganischen Schutzschichten aus Chrom/Gold zusammen mit einer hydrophoben Monolagenschicht aus organischen, langkettigen Thiolen verwendet. Dabei wurde die Schutzbeschichtung durch Verwendung photo- und elektronenlithographischer Masken auf die Verhältnisse der Probe angepasst. Diese kombinierte Beschichtung liefert einen zuverlässigen Schutz der Oberfläche vor Einflüssen des Zellwassers und des elektrolytischen Mediums. Gleichzeitig ist eine effektive und durch Mikrostrukturierung zielgerichtete Adhäsion der Bakterien durch Funktionalisieren der Oberfläche mit Thiolen möglich. Der Thiolisierungsprozess wurde dabei auf die folgenden Prozessschritte und die Probeneigenschaften angepasst. Prinzipiell lassen sich die in dieser Arbeit verwendeten, einfachen langkettigen Kohlenwasserstoffenden der Thiole durch beliebige andere organische, adhäsive Moleküle, zum Beispiel Proteine, ersetzen. Damit ist eine effektive Funktionalisierung und Passivierung der Oberfläche auf dem Sensor möglich (*surface engineering*).

Die Positionierung der zwischen 3 und 5  $\mu\text{m}$  großen und in ihrem Medium frei beweglichen Bakterien wurde durch Abscheiden in mikrostrukturierte Masken auf der Sensorfläche verwirklicht. Dies wurde in Kombination mit abgestimmten Reinigungsschritten und der anschließenden Einschränkung der Sensoren auf die nominellen Sensorbreiten von ca. 600 nm vorgenommen. Dabei wurden Positioniergenauigkeiten der Magnetosomenketten auf dem Sensorkreuz von ca. 50 bis 100 nm erreicht. Herausforderungen, wie die nachträgliche Ätzung der Chrom-Gold-Schutzschicht und der organischen Reste und Verunreinigungen, wurden durch die Entwicklung eines speziellen RIE-Ätzprozesses gelöst.

Die nur sehr geringen Mengen an magnetischem Material auf der Hallprobe führten dank des neu entwickelten Prozesses zu signifikanten Hallsignalen im Bereich von 5 bis 10  $\mu\text{V}$  bei typischen Probenströmen von 10  $\mu\text{A}$ . Diese Signalstärke wurde auch durch theoretische Berechnungen bestätigt. Das Ummagnetisierungsverhalten einzelner Ketten von Magnetosomen wurde mit Hilfe der Streufeldhysteresen genauer untersucht. Im Falle von Out-of-plane Messungen wurden einzelne Sprünge in der Hysterese nachgewiesen. Diese sind als das Schalten einzelner Magnetosome zu verstehen.

Die typischen Signalstärken von einzelnen Magnetosomenketten von Längen zwischen 7 und 18 Magnetosomen mit durchschnittlichen Durchmessern der einzelnen Magnetitkristalle von ca. 45 nm lagen bei ca. 10  $\mu\text{V}$ . Der Abscheideprozess und die Messtemperatur bestimmen das magnetische Verhalten maßgeblich: Die natürliche Ordnung und Orientierung der einzelnen Magnetosomen in einer abgeschiedenen Kette ist durch den Abscheideprozess gestört. Die tiefen

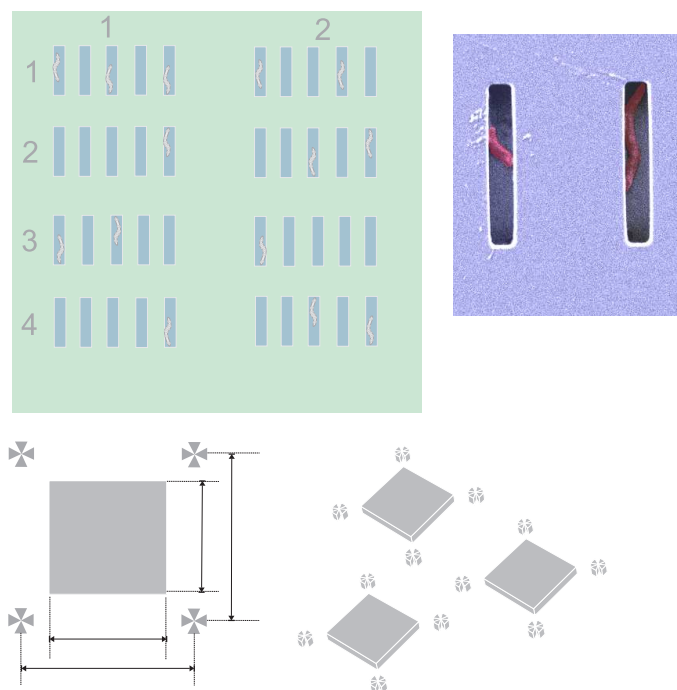
Temperaturen bewirken eine Umordnung der leichten Achsen von Magnetit. Messungen mit dem Alternate Gradient Magnetometer haben theoretische Vorhersagen des Kugelkettenmodells bestätigt. Darüber hinaus wurde mit elektronenoptischen Methoden wie dem Transmissionselektronenmikroskop und dem Rasterelektronenmikroskop detailliert Kristallanordnung und verschiedene, als intrinsische und extrinsische Anomalien definierte Abweichungen der idealen Kettenkonfiguration untersucht. Erst dies ermöglichte eine Interpretation der Mikro-Hallmessungen.

Simulationen und Visualisierungen zum Umschalt- und Streufeldverhalten der Kettenkonfigurationen lieferten wichtige Beiträge zum Verständnis der Messungen. Die Einflüsse der Kettenanomalien auf das Streufeld und damit auf das magnetische Signal wurden durch die Visualisierung des Streufeldes mit einbezogen. Die theoretischen Aussagen aus dem Modell der LLG-Simulationen stimmen in markanten Charakteristika mit den gemessenen Hysteresen überein. Die Schaltfelder und Schaltbereiche wurden in der Messung bestätigt. Das Umschalten der Ketten beginnt durch Schalten einzelner Randmagnetosome im typischen Feldbereich von 370 bis 400 Oe bis hin zu knapp 50 Oe. Danach kommt es zu einem abrupten Umschalten der restlichen Magnetosome. Der gesamte Prozess ist bei ca.  $-200$  Oe abgeschlossen. Diese einzelnen Bereiche wurden auch in den Messkurven gefunden. Die Messung der Streufeldhysteresen einzelner Magnetosomenketten demonstrieren das hohe Auflösungsvermögen der Mikro-Hallmagnetometrie.

Das Verhalten von Magnetit unterhalb des Verwey-Übergangs bei  $T \simeq 119$  K ist bedeutsam für die Beschreibung der hier vorgestellten Messungen. Unterhalb dieser Temperatur ist die magnetische Ordnung der Kristalle durch eine Umordnung der leichten Achsen gekennzeichnet. Individuelle Magnetitkristalle im eindomänigen Größenordnungsbereich von rund 50 bis 100 nm sind bisher nur theoretisch aber nicht experimentell untersucht worden. Erstmalig gelangen Messungen im Temperaturbereich des Verwey-Überganges an einer Anordnung von einzelnen Magnetitkristallen. Die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften ermöglicht eine eindeutige Klassifizierung des biogenen Ursprungs von Magnetitkristallen. Dies ist von nicht zu unterschätzendem wissenschaftlichem Interesse, wie Anhang D erläutert.

Die Vielschichtigkeit der Methoden und die Interdisziplinarität dieser Arbeit erschließen ein weites Feld an denkbaren Anwendungen und weitere Möglichkeiten von Untersuchungen. In dieser Arbeit wurden Lösungswege entwickelt, die viele Ideen für neue Anwendungen in verschiedenen Bereichen der Mikrostrukturphysik, Mikrobiologie und Bionanotechnologie liefern.

Diese Arbeit zeigt mit dem Verfahren der exakten Positionierung von Bakterien auf mikrostrukturierten Oberflächen eine mögliche weiterführende Anwendung auf. Mit dem gezielten Abscheiden in einzelne Käfigstrukturen lassen sich individuelle Mikroorganismen auf Oberflächen dauerhaft fixieren und damit mehrfach untersuchen. Dies ist mit den konventionellen Verfahren nahezu unmöglich. Durch geeignete Strukturierung und durch die Verwendung von Positioniermarken ist das Ansteuern und Wiederfinden von einzelnen Mikroorganismen möglich. Abbildung 8.1 zeigt eine denkbare Realisierung dieses Konzeptes. Bestimmte physikalische Verfahren wie die Rastersondentechniken sind dann in vivo als auch in vitro an individuellen Organismen anwendbar.



**Abbildung 8.1:** Das gerichtete Abscheiden von individuellen Mikroorganismen ermöglicht deren gezielte Positionierung, Fixierung und Untersuchung. Durch chemische Funktionalisierung der Oberfläche mit bestimmten, die Adhäsion fördernden bzw. hemmenden Molekülen, wäre auch eine Sortierung, Trennung und Manipulation einzelner Mikroorganismen denkbar. In den oberen Bildern ist links schematisch und rechts in einer rasterelektronischen Aufnahme die Aufteilung der Käfigstrukturen gezeigt. Die unten gezeigte Mesostruktur ermöglicht in Kombination mit den Käfigstrukturen eine gezielte Ansteuerung einzelner Organismen.

In dieser Arbeit wurden die Leistungsfähigkeit der Mikro-Hallmagnetometrie an biogen synthetisierten Magnetitkristallen demonstriert und Streufeldhysterese-Messungen durchgeführt. Die hier vorgestellten Messungen geben einen interessanten Einblick in das mikromagnetische Verhalten einzelner Magnetosomenketten, wie sie mit anderen magnetischen Verfahren nicht erreicht werden. Zum Verständnis des Biomagnetismus ist die Ergründung des Mechanismus bei magnetischen Bakterien von grundlegender Bedeutung. Dafür kann die Mikro-Hallmagnetometrie einen wichtigen Beitrag zum Verständnis leisten.





# Anhang A

## Lebenslauf Probe

### 1. Präparation der Mesastruktur - Grundprobe

- Proben ritzen, brechen und vorbereiten; Entfernen Schutzbelackung, Trocknen.
- Standardreinigung:
  - Acetonbad in Ultraschall (US) ca. 30s, anschließendes Abspritzen mit Aceton,
  - Reinigungskaskade: 30s, 15s, 5s in frischem Aceton, unterbrochen von Abspritzen mit Aceton mit Spritzflasche,
  - Propanolbad, Abspritzen mit Propanol, Trocknen mit Stickstoff.
- Herstellung Mesa-Strukturen:
  - Belacken mit Photolack ARP 374-0
    - \* Aufbringen Lack (Spritze) auf die Probe
    - \* Aufschleudern: 3000 U/min 5s und 6000 U/min 30s
    - \* Ausheizen auf Hotplate: 90° 6min
  - Belichten der Mesastruktur am Maskaligner, Belichtungsdauer bei 265 W ca. 25s
  - Entwickeln ARP 374-0
    - \* 30 ml H<sub>2</sub>O + 10 ml NaOH (Entwickler)
    - \* Entwicklungsdauer: 20 bis 30s unter ständiger Bewegung
    - \* Stoppen in Reinstwasser, Trocknen mit Stickstoff
  - Nasschemisches Ätzen mit Essigsäure<sup>1</sup>:
    - \* Essigsäure : H<sub>2</sub>O : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 5 : 1 : 5

---

<sup>1</sup>Alternative Ätzreagenz: Schwefelsäure H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 8 : 1000, Ätzrate ca. 60 nm/min.

- \* Ätzdauer: ca. 20 s unter ständiger Bewegung, Äztiefe ca. 100 nm
  - \* Stoppen in Reinstwasser, Trocknen mit Stickstoff
  - Lack strippen: Entfernen des Photolacks im Acetonbad
  - Kontrolle Äztiefe im Dektak-Profilometer
- Metallisierung I (AuGe Ni) und Kontaktierung (Kontaktpads):
  - Standardreinigung
  - Belacken mit Photolack ARP 374-0
  - Belichten der Kontaktpads (30s, 265 W)
  - Chlorbenzolschritt (für Undercut): 8 min in Chlorbenzol
  - Trocknen der Probe, Aushärten auf Hotplate 6 min bei 90° C
  - Entwickeln des Photolacks:
    - \* 30 ml H<sub>2</sub>O + 10 ml NaOH
    - \* Entwicklungsdauer: 60s unter ständiger Bewegung
    - \* Stoppen in Reinstwasser, Trocknen mit Stickstoff
  - Aufdampfen von Au/Ge und Ni
    - \* Einbau ohne Verzögerung in die Univex-Aufdampfanlage, Evakuieren Rezipient
    - \* Thermisches Aufdampfen von ca. 200 nm Au-Ge (Gemisch aus Au : Ge = 88 : 12), typische Aufdampfraten: 1,8 Å/s
    - \* Thermisches Aufdampfen von 40 nm Ni, typische Rate: 0,5 Å/s
  - Lift-Off: Warmes Acetonbad (ca. 55° C) unterstützt durch kurze US-Dips
  - Einlegieren der Kontakte:
    - \* Stufe 1: 350° C, 120s, Vakuum
    - \* Stufe 2: 420° C, 20s, Vakuum
    - \* Stufe 3: 50° C, 2s, Formiergas (N<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> bei 120 mbar)
- Metallisierung II Aufbringen von Kontaktpads, Gatekontakte und Justiermarken:
  - Standardreinigung ohne Ultraschall
  - Belacken mit Photolack ARP 374-0<sup>2</sup>
  - Hotplate 90 °C, ca. 2 min
  - Belichten der Kontaktpads, Gatestruktur und Justiermarken (30s, 265 W)

---

<sup>2</sup>Alternativ mit Shipley Photolack 1805: Aufschleudern bei 4500 U/min mit 30s.

- Entwickeln des Photolacks:
  - \* 30 ml H<sub>2</sub>O + 10 ml NaOH
  - \* Entwicklungsdauer: 40s unter ständiger Bewegung
  - \* Stoppen in Reinstwasser, Trocknen mit Stickstoff
- Thermisches Aufdampfen von 10 nm Cr (Rate ca. 0,3 Å/s ) und 100 nm Au (Rate ca. 1,8 Å/s)
- Lift-Off in warmen Aceton 55° C mit kurzen US-Dips

## 2. ESL-Schritt 1: Aufbringen der Golddots (Metallisierung III)

- Standardreinigung ohne Ultraschall
- 1.Schicht PMMA-Lack Aufbringen PMMA 950k 2%, 5s bei 3000 U/min (Beschleunigung 9)<sup>3</sup>
- Ausheizen 6 min bei 150° C
- Abkühlen der Probe<sup>4</sup>
- 2.Schicht PMMA-Lack Aufbringen PMMA 950k 4%, 5s bei 3000 U/min (Beschleunigung 9)
- Ausheizen auf Hotplate: 150° C 10 min, anschliessend Abkühlen der Probe mindestens 8 min
- ESL-Belichtung der Goldrepositionier-Dots:
  - Einbau der Probe in LEO-Supra REM, Evakuieren Rezipient
  - Alignment der Probe
  - Belichten der Golddots mit typischen Parametern: 20 kV Beschleunigungsspannung, SE2-Detektor, 15 mm Working Distance, Strom: ca. 20 pA, Elithomaske Golddots
- Entwickeln mit Ethylenglycolmonoethylether (Ethoxy):
  - 3 ml ETX (Ethoxy) + 7 ml Methanol, Zeit: 7 s
  - Methanolbad, Zeit: 10 s
  - Propanolbad, Zeit: 30 s
- Thermisches Aufdampfen von 10 nm Cr (Rate ca. 0,3 Å/s ) und 100 nm Au (Rate ca. 1,8 Å/s)
- Lift-Off in warmen Aceton 55° C mit kurzen US-Dips

---

<sup>3</sup>Das Aufbringen des PMMA-Lacks, egal welcher Konzentration, erfordert besondere Aufmerksamkeit. Mit etwas Erfahrung kann eine möglichst homogene und gleichmässige Belackung durch Aufbringen des verhältnismässig dünnflüssigen Lacks erreicht werden. PMMA-Lack ist beim Aufbringen deutlich empfindlicher als der dickflüssigere Photolack, der auch deutlich höhere Lackdicken aufweist.

<sup>4</sup>Das Abkühlen der Probe und damit die Probenpräparation kann beschleunigt werden, wenn die Probe auf dem CAIBE Probenhalter gelegt wird.

### 3. ESL-Schritt 2: Definieren der Abscheidemaske

- Standardreinigung ohne Ultraschall
- 1.Schicht PMMA-Lack Aufbringen PMMA 950k 2%, 5s bei 3000 U/min (Beschleunigung 9)<sup>5</sup>
- Ausheizen 6 min bei 150° C
- Abkühlen der Probe
- 2.Schicht PMMA-Lack Aufbringen PMMA 950k 4%, 5s bei 3000 U/min (Beschleunigung 9)
- Ausheizen auf Hotplate: 150° C 10 min, anschliessend Abkühlen der Probe mindestens 8 min
- ESL-Belichtung der Abscheidemaske.
  - Einbau der Probe in LEO-Supra REM, Evakuieren Rezipient
  - Alignment der Probe
  - Belichten der Abscheidemaske auf betreffende Mesa: Typische Parameter: 20 kV Beschleunigungsspannung, SE2-Detektor, 15 mm Working Distance, Strom: ca. 20 pA, Elithofile Abscheidemaske.
- Entwickeln mit Ethylenglycolmonoethylether (Ethoxy):
  - 3 ml ETX (Ethoxy) + 7 ml Methanol, Zeit: 7 s
  - Methanolbad, Zeit: 10 s
  - Propanolbad, Zeit: 30 s
- Kontrolle im Lichtmikroskop

### 4. Passivierung und Funktionalisieren der Oberfläche

Vorbereiten Oktadekanethiol-Lösung

- Einwiegen von 143 mg ODT für eine 5 mM ODT-Lösung,
- Vollständiges Auflösen des ODT in 50 ml Propanol unter ständigem Rühren.

Vorbereiten Probe

- Propanolbad,
- HCl-Dip zur Entfernung von Oxidschichten oder Verunreinigungen.

---

<sup>5</sup>Es wurde mit verschiedenen Lacksystemen experimentiert; dabei wurden auch 200k Lack und andere Lacke verwendet, um höhere Lackdicken zu erreichen. Dabei stellte sich aber das beschriebene Lacksystem als gangbarer Kompromiss zwischen Lackdicke, ESL-Auflösung und Resistenz gegen das Medium und den RIE-Ätzprozess heraus.

## Thiolisieren Probe

- Einbringen Probe in fertige ODT-Lösung; Dauer ca. 2 h,
- Dannach Propanolbad und Abspritzen mit Propanol zum Entfernen von restlichem ODT.

**5. Abscheiden der Bakterien:**

- Probenentnahme aus Bakterienkultur (1 ml-Spritze, Lagerung bei 4°C im Reinraumkühlschrank über Tage möglich),
- Aufbringen eines Tropfens mit Hilfe einer Mikroliter-Pipette oder ml-Spritze mit feiner Kanüle auf Probenstruktur,
- Trocknung Tropfen bei Raumtemperatur oder durch Schocktrocknung auf Heizplatte 110°,
- Waschschrift in Reinstwasser oder SDS, unterstützt durch Ultraschall-Dips,
- Lichtmikroskop-Kontrolle des Ergebnisses: Gegebenenfalls Wiederholung der Prozedur.

**6. Ausmessen der Kettenpositionen**

- Probeneinbau in REM Leo Supra, Einjustieren Probe mit Elithosteuerungssoftware<sup>6</sup>, Einstellen REM-Parameter Inlense, Beschleunigungsspannung 5kV, WD = 4mm, Vergrößerung zwischen 8.000 und 15.000 fach für Bildaufnahme,
- Anfahren des betreffenden Mesakreuzes (Elektronenstrahl geblankt) über Tischsteuerung oder Elithosteuerungssoftware,
- Strom einschalten und Finden einer geeigneten Kette in der Probenstruktur,
- Drehen des Bildes (Kette in Waagrechte oder Senkrechte bringen),
- Bildaufnahme des entsprechenden Bereiches.
- Mit Ausmesswerkzeug des REM-Darstellungsprogramms, Vermessen der Koordinaten der Repositionerdots relativ zu einem Kettenende,
- Drehung aufheben, und nächste Position anfahren.

---

<sup>6</sup>Um zu gewährleisten, daß der immer noch auf der Probe befindliche Lack nicht zu stark durch den Elektronenstrahl nachbelichtet wird, musste eine Prozedur zum gezielten Anfahren der einzelnen auszumessenden Abscheidefelder eingehalten werden.

## 7. Einbettung der Probe

- Einbau der ausgemessenen Probe in Univex Aufdampfanlage.
- Aufdampfen von ca. 5 bis 10nm Gold thermisch, unter Kontrolle Schichtdickenmessung.
- Lift-off in warmen Aceton, unterstützt durch kurze US-Dips.
- Standardreinigung: mit Acetonbad und dreifacher Reinigungskaskade in Aceton.
- Kontrolle im Lichtmikroskop

## 8. ESL-Schritt 3 zum Einschränken der Hallkreuze

- Standardreinigung ohne Ultraschall
- 1.Schicht PMMA-Lack Aufbringen PMMA 950k 2%, 5s bei 3000 U/min (Beschleunigung 9)
- Ausheizen 6 min bei 150° C
- Abkühlen der Probe
- 2.Schicht PMMA-Lack Aufbringen PMMA 950k 4%, 5s bei 3000 U/min (Beschleunigung 9)
- Ausheizen auf Hotplate: 150° C 10 min, anschliessend Abkühlen der Probe mindestens 8 min
- ESL-Belichtung der Hallkreuze
  - Einbau der Probe in LEO-Supra REM, Evakuieren Rezipient
  - Alignment der Probe
  - Einstellen der Probe für Elithosteuerungssoftware (Adjustment<sup>7</sup>).

Repositionierung:

- (a) 1. Schritt: 50 $\mu$ m Bildausschnittsgröße, 512 pixel Auflösung und 0.45 $\mu$ C Belichtungs-dosis bei der Bildaufnahme, repositioniert wurde auf die 30 und 20  $\mu$ m Koordinaten oder alternativ auf die Ecken der Mesa.

---

<sup>7</sup>Diese am Lehrstuhl entwickelte Software bietet die Möglichkeit, die Probe an entsprechende Masken (ESL ebenso wie Fotolithografie-Masken anzupassen und zu justieren. Durch das identifizieren bestimmter signifikanter Punkte auf der Probe, wie optische Justiermarken etc. und Übermittlung der Daten an Elitho, ist es möglich, vorab konstruierte ESL-Files und Schritte inklusive Repositionierung zu automatisieren. Ist der Software die Orientierung und Position der eingebauten Probe bekannt, so kann man die gesamte REM-Steuerung durch Elitho übernehmen lassen.

- (b) 2. Schritt:  $20\mu\text{m}$  Bildausschnittsgröße, 512 pixel Auflösung und  $6.0\mu\text{C}$  Belichtungsdosis bei der Bildaufnahme, repositioniert wurde auf 1.5 und 1.5 Dotkoordinaten.
- (c) 3. Schritt:  $X_K\mu\text{m}$  Bildausschnittsgröße, 512 pixel Auflösung und  $9.0\mu\text{C}$  Belichtungsdosis bei der Bildaufnahme, repositioniert wurde auf Dots.
- (d) 4. Schritt:  $X_K\mu\text{m}$  Bildausschnittsgröße, 512 pixel Auflösung und  $9.5\mu\text{C}$  Belichtungsdosis bei der Bildaufnahme, repositioniert wurde auf Dots.
- ESL-Belichtung der Einschränkungen auf betreffender Mesa: Typische Parameter: 20 kV Beschleunigungsspannung, SE2-Detektor, 15 mm Working Distance, Strom: ca. 20 pA, Elithofile Einschränkungsmaske (zweiteilig),
- Entwickeln mit Ethylenglycolmonoethylether (Ethoxy):
  - 3 ml ETX (Ethoxy) + 7 ml Methanol, Zeit: 7 s
  - Methanolbad, Zeit: 10 s
  - Propanolbad, Zeit: 30 s
- Kontrolle im Lichtmikroskop.
- RIE-Ätzprozess:  $\text{SiCl}_4$ :
  - Einbau Probe in RIE-Ätzanlage über Glovebox; Evakuieren Rezipient, Eventuell vorherige Kammerkonditionierung notwendig;
  - Typische Ätzparameter:  $\text{SiCl}_4$ , Fluss 32 sccm, DC-Bias: 430 V, 18 mTorr, 100 W, Ätzdauer: ca, 3 min 30 sek,
  - Lack stripfen: Lift-off in warmen Aceton,
  - Kontrolle im Lichtmikroskop,
- Probe in einzelne Mesastücke ritzen und brechen,
- Einkleben in Chipcarrier; Bonden der Kontakte.





## Anhang B

# Verwendete Kulturmedien

### B.1 Medium für *Magnetospirillum magnetotacticum*

Das hier dargestellte Medium ist direkt aus der Kulturanweisung des *Catalogue of Strains 1998*, Seite 335 der DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH) entnommen.

Die Bestandteile sind identisch wie unter [18] angegeben. Die Zusammensetzung der Vitamin- und Spurenelementlösung ist standardisiert und wurde aus [131] entnommen. Die Vitamin- und Spurenelementlösung stand bereits fertig zubereitet zur Verfügung und musste nicht zusätzlich eingewogen werden. Die Eisenquinalatlösung (Quinat<sup>1</sup>) wurde für mehrere Kulturgänge vorbereitet und unter 4° C gelagert. Sie konnte wiederverwendet werden.

---

<sup>1</sup>Quinat = 1,3,4,5 Tetrahydroxycyclohexane carboxylic acid C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>

**Grundmedium**

<b>Vitaminlösung</b>	10.00	ml
<b>Spurenelemente</b>	5.00	ml
<b>Fe-(III)-Quinatlösung</b>	2.00	ml
Resazurin	0.50	mg
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.68	g
NaNO <sub>3</sub>	0.12	g
Natrium-Thioglykolat	0.05	g
L(+)-Weinsäure	0.37	g
Bernsteinsäure	0.37	g
Natriumazetat	0.05	g
Destilliertes Wasser	1000.00	ml
<b>Eisenquinatlösung 0.01 M</b>		
FeCl <sub>3</sub> × 6 H <sub>2</sub> O	0.45	g
Quinat	0.19	g
Destilliertes Wasser	100.00	ml

**Vitaminlösung**

Biotin	2.00	mg
Folsäure	2.00	mg
Pyridoxine-HCL	10.00	mg
Thiamin-HCL	5.00	mg
Riboflavin	5.00	mg
Nikotinsäure	5.00	mg
DL-Calciumpantothenat	5.00	mg
Vitamin B <sub>12</sub>	0.10	mg
p-Aminobenzoessäure	5.00	mg
Liponsäure	5.00	mg
Destilliertes Wasser	1000	ml

**Spurenelementelösung**

Titriplex	1.50	g
MgSO <sub>4</sub> ⊗ 7 H <sub>2</sub> O	3.00	g
MnSO <sub>4</sub> ⊗ 2 H <sub>2</sub> O	0.50	g
NaCl	1.00	g
FeSO <sub>4</sub> ⊗ 7 H <sub>2</sub> O	0.10	g
CoSO <sub>4</sub> ⊗ 7 H <sub>2</sub> O	0.18	g
CaCl <sub>2</sub> ⊗ H <sub>2</sub> O	0.10	g
ZnSO <sub>4</sub> ⊗ 7 H <sub>2</sub> O	0.18	g
CuSO <sub>4</sub> ⊗ 5 H <sub>2</sub> O	0.01	g
KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ⊗ 12 H <sub>2</sub> O	0.02	g
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.01	g
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ⊗ 2 H <sub>2</sub> O	0.01	g
NiCl <sub>2</sub> ⊗ 6 H <sub>2</sub> O	0.025g	g
Destilliertes Wasser	1000.00	ml

**B.2 Medium für *Magnetospirillum gryphiswaldense***

Dieses Medium wurde ebenfalls dem DSMZ Catalogue 1998, Seite 348 entnommen und in dieser Form verwendet. In [26] stimmen die einzelnen Bestandteile überein, nur enthält dort das Medium noch zusätzlich MgSO<sub>4</sub> ⊗ 7 H<sub>2</sub>O. Der Hefeextrakt stammt von der Firma Difko.

**Grundmedium**

K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0.50	g
Natriumazetat	1.00	g
NH <sub>4</sub> CL	0.10	g
Hefeextrakt	0.10	g
Eisen-(III)-Zitrat	20.0	μM
Natriumthioglykolat	0.50	g
Destilliertes Wasser	1000.00	ml



## Anhang C

# Magnetische Größen und ihre Dimensionen

Magnetische Größe	Symbol	SI Einheit	CGS Einheit	Umrechnungsfaktor
Magnetische Induktion	B	Tesla (T)	Gauss (G)	$1\text{T} = 10^4\text{G}$
Magnetisches Feld	H	A/m	Oersted (Oe)	$1\text{A/m} = 4\pi/10^3\text{Oe}$
Magnetisierung	M	A/m	emu/cm <sup>3</sup>	$1\text{A/m} = 10^{-3}\frac{\text{emu}}{\text{cm}^3}$
Magnetisches Moment	m	Am <sup>2</sup>	emu	$1\text{Am}^2 = 10^3\text{emu}$
Magnetisierungsdichte	$\sigma$	Am <sup>2</sup> /kg	emu/kg	$1\text{Am}^2/\text{kg} = 1\text{emu/g}$
Volumen Suzeptibilität	$\kappa$	dimensionslos	dimensionslos	$4\pi(\text{SI}) = 1(\text{cgs})$
Vakuum Permeabilität	$\mu_0$	H/m	dimensionslos	$4\pi 10^{-7}\text{H/m} = 1(\text{cgs})$



## Anhang D

# Zur Diskussion zum Marsmeteoriten ALH84001

Bereits im Jahre 1996 wurde unter anderem mit rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen des Marsmeteoriten ALH84001 eine nicht erklärbare Ansammlung von Teilchen gefunden, die Ähnlichkeiten mit der Anordnung von biogen synthetisierten Magnetosomen in magnetischen Bakterien aufwiesen [132]. In der Abbildung D.1 ist ein Foto des Meteoriten und eine rasterelektronische Aufnahme aufgeführt, die ein fossilisiertes magnetisches Bakterium zeigen soll (rechtes oberes Bild). Dies war die Grundlage für den Beginn einer kontroversen Diskussion, um die Herkunft und Art der gefundenen mikroskopischen Strukturen. Würden sich die Strukturen als fossile Magnetosomenketten herausstellen, wäre dies der erste eindeutige Beweis für biologisches, mikrobielles Leben auf einem anderen Planeten außerhalb der Biosphäre der Erde.

Magnetit ist ein weit verbreitetes anorganisches durch gesteinsbildende Prozesse geformetes Mineral. Es kann aber auch durch organische Lebensformen auf biogenem Wege synthetisiert werden. Magnetische Bakterien synthetisieren intrazellulär Magnetitkristalle von höchster Reinheit und Kristallaufbau. Auch in fossiler Form konnten Magnetitkristalle (Magnetofossilien) in verschiedenen Sedimenten von der Erde nachgewiesen werden, die bis 510 und 570 Mio. Jahre alt sind [27].

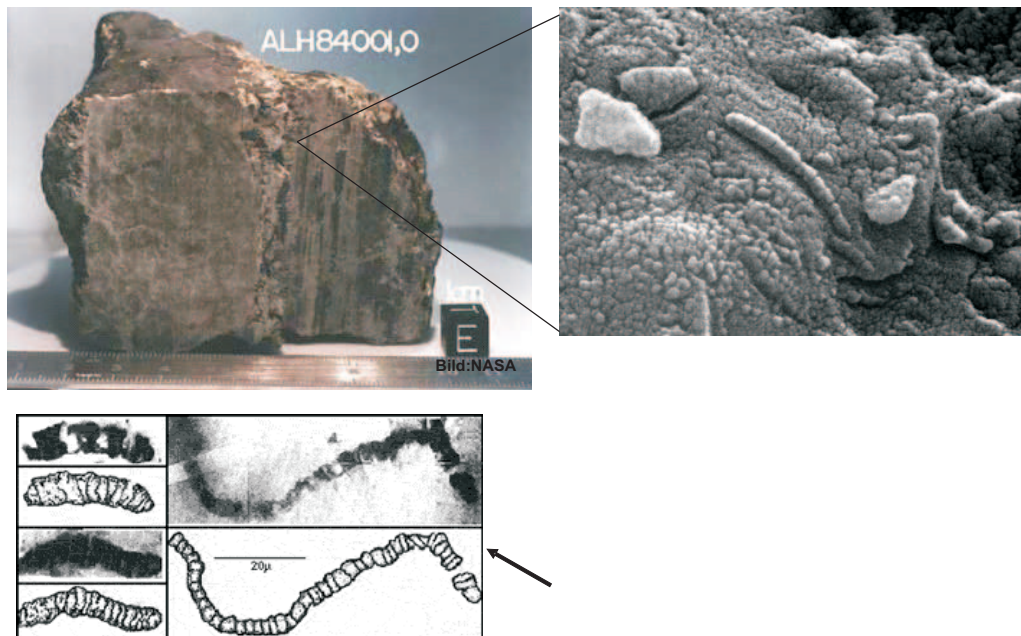
Zunächst wurde versucht, durch morphologische Vergleiche und strukturelle Untersuchungen [133], den biogenen Ursprung der auf dem Marsmeteoriten ALH84001 gefunden Magnetitkristalle nachzuweisen, in dem typische Kristallmorphologien bekannter biogener Magnetitkristalle<sup>1</sup> zum Vergleich herangezogen

---

<sup>1</sup>Ein Vergleich wurde vor allem mit den Stämmen *Magnetospirillum magnetotacticum* und MV-1 unternommen. Die Kristallformen und -morphologien sind eingehend untersucht und charakterisiert worden.

gen wurden (siehe beispielsweise [134] oder [135]).

Zunächst wurde die Vermutung durch Untersuchungen der ebenfalls auf ALH84001 entdeckten Karbonat Kügelchen untermauert, die mehrere Anzeichen eines biologischen Ursprungs aufwiesen. An verschiedenen strukturellen und stöchiometrischen Eigenschaften wollte man den biogenen Ursprung nachweisen. Die ebenfalls entdeckten kleinen Magnetit Partikel im Single Domain (SD) und Superparamagnetischen (SP) Größenbereich, wiesen Analogien zu bereits gefunden Magnetofossilien auf. Eine lange in [134] aufgeführte Liste von Publikationen in den Jahren 1996, 97 und 98 widmete sich der Debatte zum Pro und Contra des biogenen Ursprung.



**Abbildung D.1:** Aufnahme des Marsmeteoriten ALH84001. Rechts oben ist die kontrovers diskutierte Aufnahme gezeigt, die die Diskussionen zu mikrobiologischen, fossilisiertem Leben, konserviert auf diesem Meteoriten zeigen soll. Die unteren Bilder zeigen die schematischen Kugeleinlagerungen, die auf dem Meteoriten gefunden wurden, und die zunächst als fossile Magnetosomen angenommen wurden. Bildquelle: NASA.

Wie sich im Laufe der Untersuchungen herausstellte konnte der Nachweis des biogenen Ursprungs (bisher) nicht eindeutig erbracht werden. Interessant und erwähnenswert im Zusammenhang mit dieser Arbeit, ist die dabei initiierte Methodik zum Nachweis des biogenen Ursprungs mikromagnetischer Teilchen über die speziellen magnetischen Eigenschaften von Magnetit, vor allem auch hin-



sichtlich der Temperaturabhängigkeit seiner magnetischen Eigenschaften [136]. Von besonderer Bedeutung in diesem Zusammenhang war die physikalische Unterscheidung von Magnetit biogenen und nicht biogenen Ursprungs. Zum großen Teil beziehen sich die erwähnten Untersuchungsmethoden, insbesondere zu den magnetischen Eigenschaften, auf die Temperaturabhängigkeit von einer verhältnismässig großen Anzahl von Magnetit. Es wäre denkbar, die in dieser Arbeit vorgestellte Messmethode an individuellen Ketten auszubauen und zum Vergleich heranzuziehen. Da es ausgeschlossen ist, die Magnetitkristalle auf ALH84001 in größeren Mengen als Bulkmaterial zu untersuchen, wären die individuellen Eigenschaften einzelner Ketten durchaus von Interesse bei der Interpretation und zum Vergleich, obgleich dies auch als eine sehr exotische Anwendungsmöglichkeit anmutet.

# Literaturverzeichnis

- [1] David R. Basalt, Gil U. Lee, Mohan Natesan, Steven Metzger, Paul E. Sheehan, and Richard J. Colton. A biosensor based on magnetoresistance technology. *Biosensors and Bioelectronics*, 13:731–739, 1998.
- [2] S. Zhang, G. Wright, and Y. Yang. Materials and techniques for electrochemical biosensor design and construction. *Biosensors and Bioelectronics*, 15:273–282, 2000.
- [3] D. L. Graham, H. Ferreira, J. Bernardo, P. P. Freitas, and J. M. S. Cabral. Single magnetic microsphere placement and detection on-chip using current line designs with integrated spin valve sensors: Biotechnological applications. *J. Appl. Phys.*, 91:7786–7788, 2002.
- [4] H. Brückl, M. Brzeska, D. Brinkmann, J. Schotter, G. Reiss, W. Schepfer, P. B. Kamp, A. Becker. Magnetoresistive logic and biochip. *J. Magn. Magn. Mat.*, 282:219–224, 2004.
- [5] P. A. Besse, G. Boero, M. Demierre, V. Pott, R. Popovic. Detection of a single magnetic microbead using a miniturized silicon Hall sensor. *Appl. Phys. Lett.*, 80(22):4199–4201, 2002.
- [6] William Lowrie. *Fundamentals of Geophysics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1. edition, 1989.
- [7] Michael Winklhofer. Vom magnetischen Bakterium zur Brieftaube. *Phys. Unserer Zeit, PiuZ*, 35(3):120–127, 2004.
- [8] Robert F. Butler. *Paleomagnetism: Magnetic Domains to Geologic Terranes*. University of Arizona, 1992 printed ed.
- [9] Gary A. Glatzmaier, Peter Olson. Geheimnisvoller Geodynamo. *Spektrum der Wissenschaft*, pages 54–61, September, 2005.
- [10] Hermann Lühr, Volker Haak. Das Magnetfeld der Erde. *Physikalische Blätter*, 56(10), 2000.

- [11] Ulrich Christensen, Andreas Tilgner. Der Geodynamo. *Physik Journal*, 1(10):41, 2002.
- [12] K. J. Lohmann I. C. Boles. The lobster navigators. *Nature*, 421:60–63, 2003.
- [13] D. Acosta-Avalos et al. Isolation of magnetic nanoparticles from *Pachycondyla Marginata* ants. *J. Exp. Bio.*, 202:2687–2692, 1999.
- [14] M. Walker, C. Diebel, C. Haugh, P. Pankhurst, J. Montgomery, C. Green. Structure and function of the vertebrate magnetic sense. *Nature*, 390:371ff, 1997.
- [15] Stefan Odenbach. Ferrofluide - ihre Grundlagen und Anwendungen. *Phys. Unserer Zeit, PiuZ*, 32(13):122–127, 2001.
- [16] L. Shcherbakov, Michael Winklhofer. The osmotic magnetometer: a new model for magnetite-based magnetoreceptors in animals. *Euro-Biophys.J.*, 28(5):380–392, 1999.
- [17] R.P. Blakemore. Magnetotactic bacteria. *Science*, 190:377–379, 1975.
- [18] R.P. Blakemore, D. Maratea, and R.S. Wolfe. Isolation and pure culture of a freshwater magnetic spirillum in chemically defined medium. *J. Bacteriology*, 140:720–729, 1979.
- [19] D.L.Balkwill, D. Maratea, R.P. Blakemore. Ultrastructure of a magnetotactic spirillum. *J. Bacteriology*, 143:1399–1408, March 1980.
- [20] S. Spring, R. Amann, W. Ludwig, K.H. Schleifer, H. van Gemerden, N.Petersen. Dominating role of an unusual magnetotactic bacterium in the microaerobic zone of a freshwater sediment. *Appl. Environ. Microbiol.*, 59:2397–2403, 1993.
- [21] [www.geophysik.uni-muenchen.de/groups/biomag/research](http://www.geophysik.uni-muenchen.de/groups/biomag/research), 2001.
- [22] S. Spring, D. A. Bazylinski. Magnetotactic Bacteria. Lecture Notes of Microbial Diversity Division of Queens University Kingston Kanada, 2002.
- [23] M. Hanzlik, M. Winklhofer, N. Petersen. Spatial arrangement of chains of magnetosomes in magnetotactic bacteria. *Earth Plan. Scien. Lett.*, 145:125–134, 1996.
- [24] N. Petersen, A. Davila, L. Zhang, M. Winklhofer, Q. Liu, M. Hanzlik, R. Zhu Y. Pan. The detection of bacterial magnetite in recent sediments

- of lake Chiemsee (southern Germany). *Earth Plan. Scien. Lett.*, 232:109–123, 2005.
- [25] Dirk Schüler. *Isolierung und Charakterisierung magnetischer Bakterien*. PhD thesis, Technische Universität München, November 1994.
- [26] Karl H. Schleifer, Dirk Schüler, Stefan Spring, M. Weizenegger, R. Amann, Wolfgang Ludwig, Manfred Köhler. The genus magnetospirillum gen. nov. description of magnetospirillum gryphiswaldense sp. nov. and transfer of aquaspirillum magnetotacticum to magnetospirillum magnetotacticum comb. nov. *System. Appl. Microbiol.*, 14:379–385, 1991.
- [27] Shih-Bin Robin Chang, Joseph Lynn Kirschvink. Magnetofossils, the magnetization of the sediments, and the evolution of magnetite biomineralization. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 17:169–95, 1989.
- [28] N. Petersen, T. von Dobeneck, H. Vali. Fossil bacterial magnetite in deep-sea sediments from the South Atlantik Ocean. *Nature*, 320:611–615, 1986.
- [29] D. McKay, et al. Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001. *Science*, 273:924–930, 1996.
- [30] Richard B. Frankel, Bruce M. Moskowitz. *Biogenic Magnets*. VCH Chemie Weinheim, 2003?
- [31] M. Farina U. Lins, B. Kachar. Imaging faces of shadowed Magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) crystals from Magnetotactic Bacteria with energy-filtering transmission electron microscopy. *Micros. Res. Tech.*, 46:319–324, 1999.
- [32] R.B. Frankel. Magnetite and magnetotaxis in bacteria and algae. In G. Maret, J. Kiepenheuer, and N. Boccara, editors, *Biophysical effects of steady magnetic fields*, Proceedings of the workshop, Les Houches, France. Springer Berlin, 1986.
- [33] D.A. Bazylinski. Structure and function of the bacterial magnetosome. *ASM News*, 61:337–343, July 1995.
- [34] Richard P. Blakemore. Magnetotactic bacteria. *Ann. Rev. Microbiol.*, 36:217–238, 1982.
- [35] Ellen D. Yorke. Energetics and sensitivity considerations of ferromagnetic magnetoreceptors. In Joseph L. Kirschvink and Douglas S. Jones, editors, *Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms*. Cambridge, 1985.

- [36] B. Devouard, M. Posfai, X. Hua, D. Bazylinski, R. Frankel, P. Buseck. Magnetite from magnetotactic bacteria: Size distributions and twinning. *American Mineralogist*, 83:1387–1398, 1998.
- [37] D. Schüler. Formation of Magnetosomes in Magnetotactic Bacteria. *J. Molec. Microbiol. Biotechnol.*, 1(1):79–86, 1999.
- [38] D. Schüler. The biomineralization of magnetosomes in *Magnetospirillum gryphiswaldense*. *Int. Microbiol.*, 5:209–214, 2002.
- [39] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag München, 12. edition, 1999.
- [40] Will Kleber, Hans-Joachim Bausch, Joachim Böhm. *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik Berlin, 18. edition, 1998.
- [41] Soshin Chikazumi Koki Abe, Yoshiko Miyamoto. Magnetocrystalline Anisotropy of Low Temperature Phase of Magnetite. *J. Phys. Soc. Japan*, 41(6):1894–1902, 1976.
- [42] A. R. Muxworthy and W. Williams. Micromagnetic models of pseudo-single domain grains of magnetite near the Verwey Transition. *J. Geophys. Res.*, 104(B12):29,2003–29,217, 1999.
- [43] A. R. Muxworthy and E. McClelland. The causes of low-temperature demagnetization of remanence in multidomain magnetite. *Geophys. J. Int.*, 140:115–131, 2000.
- [44] Ö. Özdemir, D. J. Dunlop, B. M. Moskowitz. Changes in remanence, coercivity and domain state at low temperature in magnetite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 194:343–358, 2001.
- [45] Stephen Mann. Structure, morphology and crystal growth of bacterial magnetite. In Joseph L. Kirschvink and Douglas S. Jones, editors, *Magnetite biomineralization and magnetoreception in organisms*. Cambridge, 1985.
- [46] Michael Rahm. *Mikro-Hall-Magnetometrie an ferromagnetischen Nano-scheiben*. Doktorarbeit, Universität Regensburg, November 2004.
- [47] Alex Hubert, Rudolf Schäfer. *Magnetic Domains The Analysis of Magnetic Microstructures*. Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, 2000.
- [48] Wilhelm Raith (Hrsg.). *Bergmann Schaefer Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6 - Festkörper*. Walter de Gruyter, Berlin, 1992.

- [49] R.F. Butler and S.K. Banerjee. Theoretical single-domain grain size range in magnetite and titanomagnetite. *J. Geophys. Res.*, 80:4049–4058, 1975.
- [50] L. R. Bickford. The low temperature transformation in ferrites. *Rev. Mod. Phys.*, 25:75–79, 1953.
- [51] Z. Zhang und S. Satpathy. Electron states, magnetism, and the verwey transition in magnetite. *Phys. Rev. B*, 44(24):13319–13331, 1991.
- [52] R. Parker. Electrical transport properties. In D. J Craik, editor, *Magnetic Oxides*. Wiley, New York, 1975.
- [53] F. D. Stacey and S. K. Banerjee. *The physical principles of rock magnetism*. Elsevier, Amsterdam, 1974.
- [54] D. A. Bazylinski, B. M. Moskowitz. Microbial biomineralization of magnetic iron minerals: microbiology, magnetism and environmental significance in geomicrobiology: interactions between microbes and minerals. *Rev. Mineral.*, 35:181–223, 1997. Mineralogical Society of America, Washington D.C.
- [55] K. Fabian, A. Kirchner, W. Williams, F. Heider, T. Leibl, A. Huber. Three-dimensional micromagnetic calculations for magnetite using FFT. *Geophys. J. Int.*, 124:89–104, 1996.
- [56] E.C. Stoner, E.P. Wohlfahrt. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Phil. Trans. Roy. Soc. A*, 240:599–644, 1948.
- [57] I.S. Jacobs, C.P. Bean. An Approach to Elongated Fine-Particle Magnets. *Phys. Rev.*, 100(4):1060–1067, 1955.
- [58] P.C. Kuo. Chain-of-spheres calculation on the coercivities of elongated fine particles with both magnetocrystalline and shape anisotropy. *J. Appl. Phys.*, 64(10):5071–5083, 1988.
- [59] Dehua Han, Zheng Yang. Magnetization reversal mechanism of the chain of two oblate ellipsoids. *J. Appl. Phys.*, 75(9):4599–4604, 1994.
- [60] Rafal E. Dunin-Borkowski, Martha R. McCartney, Richard B. Frankel, Dennis A. Bazylinski, Mihaly Posfai, and Peter R. Buseck. Magnetic Microstructure of Magnetotactic Bacteria by Electron Holography. *Science*, 282:1868–1870, 1998.
- [61] H. J. Richter. Analytical formulae of switching fields for fanning in a chain of spheres. *J. Magn. Magn. Mat.*, 154:263–270, 1996.

- [62] Dehua Han and Zheng Yang. Magnetization reversal mechanism of the chain of two oblate ellipsoids. *J. Appl. Phys.*, 75(9):4599–4604, 1994.
- [63] D. Mailly K. Hasselbach, C. Veauvy. MicroSQUID magnetometry and magnetic imaging. *Physica C*, 332:140–147, 2000.
- [64] A. K. Geim, S. V. Dubonos, J. G. Lok, I. Grigorieva, J. C. Maan, L. Theil Hansen, P. E. Lindelof. Ballistic Hall micromagnetometry. *Appl. Phys. Lett.*, 71(16):2379–2381, 1997.
- [65] Dieter Schuh. *Mikro-Hall-Magnetometrie*. Doktorarbeit, Universität Regensburg, November 2000.
- [66] E. Pugel, E. Shung, T. F. Rosenbaum, S. P. Watkins. Local magnetometry at high fields and low temperatures using InAs Hall sensors. *Appl. Phys. Lett.*, 71(15):2205–2207, 1997.
- [67] Supriyo Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [68] C. W. J. Beenaker, H. van Houten. Quantum Transport in Semiconductor Nanostructures. *Sol. Stat. Phys.*, 44:1–28, 1991.
- [69] F. M. Peeters und X. Q. Li. Hall magnetometer in the ballistic regime. *Appl. Phys. Lett.*, 72(5):572–574, 1998.
- [70] C. W. J. Beenakker, H. van Houten. Billiard model of a Ballistic Multi-probe Conductor. *Phys. Rev. Lett.*, 63:1857–1860, 1989.
- [71] F. M. Peeters I. S. Ibrahim, V. A. Schweigert. Diffusive transport in a Hall junction with a microinhomogeneous magnetic field. *Phys. Rev. B*, 57(24):15416–15427, 1998.
- [72] M. J. Yang M. M. Miller B. V. Shanabrook M. Johnson, B. R. Bennett. Hybrid Hall effect devices. *Appl. Phys. Lett.*, 71(7):974–976, 1997.
- [73] X. Q. Li und F. M. Peeters. Scattering on circular inhomogeneous magnetic field profiles in an electron waveguide junction. *Superlatt. Microstr.*, 22(2):243–248, 1997.
- [74] S. V. Dubonos, A. K. Geim, K. S. Novoselov, J. G. Lok, J. C. Maan, M. Henini. Scattering of electrons at a magnetic protuberance of sumicron size. *Physica E*, 6:746–750, 2000.

- [75] A. Matulis J. Reijniers, F. M. Peeters. Electron scattering on circular symmetric magnetic profiles in a two-dimensional electron gas. *arXiv:cond-mat/0106368*, Juni 2001.
- [76] H. U. Baranger and A. D. Stone. Quenching of the Hall Resistance in a Ballistic Microstructure: A collimation effect. *Phys. Rev. Lett.*, 63(4):414–417, 1989.
- [77] A. M. CHang, T. Y. Chang, H. U. Baranger. Quenching of the Hall Resistance in a Novel Geometry. *Phys. Rev. Lett.*, 63(9):996–999, 1989.
- [78] M.L. Roukes, A. Scherer, S. J. Allen, H. G. Craighead, R. M. Ruthen, E. D. Beebe, J. P. Harbison. Quenching of the Hall Effect in an One-Dimensional Wire. *Phys. Rev. Lett*, 59:3011–3014, 1987.
- [79] S. Liu, H. Guillou, A. D. Kent, G. W. Stupian, M. S. Leung. Effect of probe geometry on the Hall response in an inhomogeneous magnetic field: A numerical study. *J. Appl. Phys.*, 83(11):6161–6165, 1998.
- [80] J. Reijniers and F. M. Peeters. Hybrid ferromagnetic/semiconductor Hall effect device. *Appl. Phys. Lett.*, 73(3):357–359, 1998.
- [81] C. J. Ford, S. Washburn, M. Buttiker, C. M. Knoedler, J. M. Hong. Influence of Geometry on the Hall Effect in [ballistic.
- [82] K. Hieke, J.O. Wesström, E. Forsberg, C. F. Carlström. Ballistic transport at room temperature in deeply etched cross-junctions. *Semicond. Sci. Technol.*, 15(3):272–276, 2000.
- [83] M. Ziese, R. Höhne, P. Esquinazi. Micromagnetic studies of magnetite films using Micro-Hall sensor arrays. *Phys. Rev. B*, 66:134408, 2002.
- [84] Xin-Qi Li, F. M. Peeters, A. K. Geim. The Hall effect of an inhomogeneous magnetic field in mesoscopic structures. *J. Phys. Condens. Matter*, 9:8065–8073, 1997.
- [85] Xin-Qi Li and F. M. Peeters. Scattering on circular inhomogeneous magnetic field profiles in an electron waveguide junction. *Superlatt. Microstruct.*, 22(2):243–248, 1997.
- [86] F. G. Monzon, M. Johnson, M. L. Roukes. Strong Hall voltage modulation in hybrid ferromagnet/semiconductor microstructures. *Appl. Phys. Lett.*, 71(3087-3089), 1997.



- [87] Hans G. Schlegel. *Allgemeine Mikrobiologie*. Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1992. 7. überarbeitete Auflage.
- [88] Eckhard Bast. *Mikrobiologische Methoden: Eine Einführung in grundlegende Arbeitstechniken*. Spektrum Akademischer Verlag, 1999.
- [89] Micheal Madigan, John M. Martinko, Jack Parker. *Brock: Biology of Microorganisms*. Prentice Hall New York, 9. edition, 2000.
- [90] D. Schüler, R.B. Frankel. Bacterial magnetosomes: microbiology, biomineralization and biotechnological applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 52:464–473, 1999.
- [91] M. Walker, J. Kirschvink, A. Perry, A. Dizon. Detection, extraction and characterization of biogenic magnetite. In Joseph L. Kirschvink, Douglas S. Jones, editor, *Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms*. New York, 1985.
- [92] Yuir A. Gorby, Terry j. Beveridge, Richard P. Blakemore. Characterization of the Bacterial Magnetosome Membrane. *J. Bacteriol.*, 170(2):834–841, 1988.
- [93] T. Matsunaga and T. Sakaguchi. Production of biogenic magnetite by aerobic magnetic spirilla strains amb-1 and mgt-1. In Hiroshi Watanabe, Schuichi Iida, and Mitsuo Sugimoto, editors, *Ferrites*, Proceedings of the sixth international conference in ferrites, Tokyo, Kyoto, Japan. 1992.
- [94] Johannes Bentner. Mikro-Hall-Magnetometrie an magnetischen Nanostrukturen. Diplomarbeit, Universität Regensburg, 2000.
- [95] Werner Cebulla. Magnetometrie an magnetischen Bakterien. Diplomarbeit, Universität Regensburg, Oktober 2000.
- [96] Christian Kirchner, Micheal George, Bernhard Stein, Wolfgang J. Parak, Hermann E. Gaub, Markus Seitz. Corrosion Protection and Long-Term Chemical Functionalization of Gallium Arsenide in an Aqueous Environment. *Advanc. Func. Mat.*, 12(4):266–276, 2002.
- [97] E. Ostuni. Selective Deposition of Proteins and Cells in Arrays of Microwells. *Langmuir*, 17:2828–2834, 2001.
- [98] P. E. Hockberger, B. Lom, A. Soekarno, C. H. Thomas, and K. E. Heavly. Cellular engineering: control of cell-substrate interactions. In Harvey C. Hoch, Lynn W. Jelinski, and Harold G. Craighead, editors, *Nanofabrication and Biosystems*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996.

- [99] Klaus Adlkofer and Motomu Tanaka. Stable surface coating of gallium arsenide with octadecylthiol monolayers. *Langmuir*, 17:4267–4273, 2001.
- [100] R. Sadamoto, K. Niikura, P. Sears, H. Liu, C.H. Wong, A. Suksomcheep, F. Tomita, K. Monde, S.I. Nishimura. Cell-wall engineering of living bacteria. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:9018–9019, 2002.
- [101] Roland Glaser. *Biophysik*. Gustav Fischer Verlag, 4 edition, 1996.
- [102] P. Bongrand. Adhesion of cells. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Handbook of Biological Physics*, volume I. Elsevier Science B.V., New York, 1995.
- [103] E. Evans. Physical Action in Biological Adhesion. In R. Lipowsky and E. Sackmann, editors, *Handbook of Biological Physics*, volume I. Elsevier Science B.V., New York, 1995.
- [104] W. Dunne Jr. Bacterial adhesion: seen any good biofilms lately. *Clinical Microbiology Reviews*, 15(2):155–166, 2002.
- [105] Y. Ong, A. Razatos, G. Georgiou, M. M. Sharma. Adhesion Forces between E. coli Bacteria and Biomaterial Surfaces. *Langmuir*, 15:2719–2725, 1999.
- [106] H. Morisaki, K. Nakagawa, H. Shiraishi. Measurement of attachment force of microbial cells. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 6:347–352, 1996.
- [107] <http://www.ncl.ac.uk/dental/or...nv/tutorials/electrostatic.htm>, 2001.
- [108] Malte Hermanson. The DLVO theory in microbial adhesion. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 14:105–119, 1999.
- [109] C.J. van Oss. Hydrophobicity of biosurfaces - origin, quantitative determination and interaction energies. *Colloids and Surfaces B Biointerfaces*, 5:91–110, 1995.
- [110] C. Bain, E. Troughton, J. Evall, G. Whitesides. Formation of monolayers by the coadsorption of thiols on gold: variation in the head group, tail group, and solvent. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:7155–7164, 1989.
- [111] C. Bain, E. Troughton, Y. Tao, J. Evall, G. Whitesides, R. Nuzzo. Formation of monolayer films by spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *J. Am. Chem. Soc.*, 111:321–335, 1989.
- [112] J. Xu, H.L. Li. The chemistry of self-assembled long-chain alkanethiol monolayers on gold. *J. Colloid. Interfac. Scien.*, 176:138–149, 1995.

- [113] J. Biberger. *Transportphänomene in mesoskopischen 2DEG-Strukturen unter dem Einfluss inhomogener Streufelder von Nanomagneten*. Doktorarbeit, Universität Regensburg, 2007.
- [114] M. R. Scheinfein, E. A. Price. *LLG Micromagnetic Simulator 2.0*. User Manual, 2000.
- [115] T. Schrefl, J. Fidler, R. Dittrich, D. Suess, W. Scholz, V. Tsiantos, H. Forster. Fast switching of mesoscopic magnets. In B. Hillebrands, K. Ounadjela, editor, *Spin dynamics in confined magnetic structures II, Topics in Applied Physics*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2003.
- [116] Rafal E. Dunin-Borkowski, Martha R. McCartney, Mihaly Posfai, Richard B. Frankel, Dennis A. Bazylinski, Peter R. Buseck. Off-axis electron holography of magnetotactic bacteria: Magnetic microstructure of strains MV-1 and MS-1. *European J. Mineral.*, 13:671–684, 2001.
- [117] J. S. Beeteson. <http://www.vizimag.com/>, 2007.
- [118] Nasambat Namsrai. <http://www.physics-software.com/>, 2006.
- [119] J. S. Beeteson. Vizimag 3.14 tutorial. <http://www.vizimag.com/>, 2005.
- [120] E. T. Simpson, T. Kasama, M. Posfai, P. R. Buseck, R. J. Harrison, Rafal E. Dunin-Borkowski. Magnetic induction mapping of magnetite chains in magnetotactic bacteria at room temperature and close to the Verwey transition using electron holography. *J. of Physics: Conference Series*, 17:108–121, 2005.
- [121] R. E. Dunin-Borkowski, M. R. McCartney, B. Kardynal, S. P. Parkin, M. R. Scheinfein, D. J. Smith. Off-axis electron holography of patterned magnetic nanostructures. *J. Microscopy*, 200(3):187–205, 2000.
- [122] G. Lai, T. Hirayama, A. Fukuhara, K. Ishizuka, T. Tanji, A. Tonomura. Three-dimensional reconstruction of magnetic vector fields using electron-holographic interferometry. *J. Appl. Phys.*, 75(9):4593–4598, 1994.
- [123] Werner Breuer. *Elektrolytische abscheidung ferromagnetischer dots*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, April 1999.
- [124] S. L. Gnatchenko, D. Merenkov, A. Bludov, V. Pishko, Yu. Shakhayeva, M. Baran, R. Szymczak, V. Novosad. Asymmetrically shaped hysteresis loop in exchange-biased FeNi/FeMn film. *J. Magn. Magn. Mat.*, 307(2):263–267, 2006.

- [125] A. R. Muxworthy and E. McClelland. Review of the low-temperature magnetic properties of magnetite from a rock magnetic perspective. *Geophys.J. Int.*, 140:101–114, 2000.
- [126] M. J. Hÿtch, R. E. Dunin-Borkowski, M. Scheinfein, J. Moulin, C. Duhamel, F. Mazaleyrat, Y. Champion. Vortex Flux Channeling in Magnetic Nanoparticle Chains. *Phys. Rev. Lett.*, 91(25):257207–1 – 257207–4, 2003.
- [127] A. Kostrov. Low-temperature magnetic hysteresis properties of partially oxidized magnetite. *Geophys. J. Int.*, 149:796–804, 2002.
- [128] M. E. Schabes and H. N. Bertram. Magnetization processes in ferromagnetic cubes. *J. Appl. Phys.*, 64(3):1347–1357, 1988.
- [129] W. Williams and D. J. Dunlop. Simulation of magnetic hysteresis in pseudo-single domain grains of magnetite. *J. Geophysic.Res.*, 100(B3):3859–3871, 1995.
- [130] T. Leineweber and H. Kronmüller. Dynamics of magnetisation states. *J. Mag. Mag. Mat.*, 192:575–590, 1999.
- [131] K. Dobler. Seminar zum Großpraktikum der organismischen Mikrobiologie - Magnetotaktische Bakterien. Universität Regensburg, WS 1993-94.
- [132] D. S. McKay, E. Gibson, K. Thomas-Keptra, H. Vali, C. Romanek, S. Clemett, X. Chillier, C. Maechling, R. Zare. Search for past life on mars: possible relic biogenic activity in Marsian Meteorite ALH84001. *Science*, 273:924–930, 1996.
- [133] K. L. Thomas-Keptra, S. Clemett, D. A. Bazylnski, J. L. Kirschvink, D. S. McKay, S. J. Wentworth, H. Vali, E. Gibson Jr., C. Romanek. Magnetofossils from ancient mars: a robust biosignature in the Martian meteorite ALH84001. *Appl. Environ. Microbiol.*, 68:3663–3672, 2002.
- [134] A. P. Taylor, J. C. Barry, R. I. Webb. Structural and morphological anomalies in magnetosomes: possible biogenic origin for magnetite in ALH84001. *J. Microscopy*, 201(1):84–106, 2001.
- [135] P. Buseck, R. Dunin-Borkowski, B. Devouard, R. Frankel, M. McCartney, P. Midgley, M. Posfai, M. Weyland. Magnetite morphology and life on Mars. *PNAS*, 98(24):13490–13495, 2001.
- [136] B. Weiss, S. Kim, J. Kirschvink, R. Kopp, M. Sankaran, A. Kooyashi, A. Komeili. Ferromagnetic resonance and low-temperature magnetic test

for biogenic magnetite. *Earth and Planetary Science Letters*, 224:73–89, 2004.



# Danksagung

Im Rahmen dieser Arbeit habe ich umfangreiche Hilfe und Unterstützung erfahren. Gerade in dieser Zeit habe ich neben vielen Kollegen wohl auch Freunde fürs Leben gefunden. Egal welcher Art die Zusammenarbeit war, so bin ich folgenden Personen ganz besonders zu Dank verpflichtet:

- *Prof. Dr. Dieter Weiss*, zu aller erst für die Idee zu dieser Arbeit, aber vor allem auch für seine stete Begeisterung und sein Interesse an ihrem Fortgang und Erfolg. Nicht zuletzt auch vielen herzlichen Dank für seine Geduld, die er aufbringen musste, bis er endlich das fertige Ergebnis in Form dieser Dissertation in Händen halten konnte.
- *Prof. Dr. Josef Zweck*, durch die Bereitstellung und Ermöglichung von TEM Aufnahmen und Untersuchungen an seinen Geräten, so wie auch für sein immer offenes Ohr für allerei Physikalisches aber auch für studentische Belange und dergleichen mehr.
- *Prof. Dr. Karl-Otto Stetter* für die Möglichkeit, an seinem Lehrstuhl Mikrobiologie betreiben zu dürfen. Herr Prof. Stetter hatte immer Interesse für den Exoten an seinem Lehrstuhl und ließ es sich nicht nehmen, mich in so manches Geheimnis der Mikrobiologie auch persönlich einzuweisen.
- *Prof. Dr. Werner Wegscheider* für die Bereitstellung sehr guter Heterostrukturen und für seine vielfache Unterstützung auf der Probenseite.
- *PD Dr. Wolfgang Huber*, der am Lehrstuhl Prof. Stetter mir direkt sein Labor zu Verfügung stellte und immer zur Stelle war, wenn der Magnetotaktiker Fragen hatte und Hilfe benötigte.
- Der *gesamten Arbeitsgruppe von Dr. Wolfgang Huber*, die mich herzlichst als Fremdkörper assimiliert und aufgenommen haben und die mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen, wenn ich wieder mal ratlos vor meinen Kulturen stand.
- Nicht minder gebührt auch den Mitgliedern *der gesamten Arbeitsgruppe Prof. Dr. Weiss* mein Dank, die mir neben vielen herzlichen Momenten auch viele Diskussionen schenkten. Ganz besonders möchte ich hier *Dr. Michael Rahm* erwähnen, der durch sein Fachwissen, seine Beharrlichkeit und durch seine Genauigkeit, insbesondere zu Messfragen, mir sehr viel zeigen und helfen konnte und immer daran glaubte, dass man endlich was sehen müsste.

- Vielen Dank auch *Claudia Rahm* und *Elke Haushalter*, den guten Seelen am Lehrstuhl Weiss, die mir nicht nur während meiner aktiven Zeit, sondern auch als ich mich schon weit weg vom Lehrstuhl befand immer Hilfe jeglicher Art zu kommen ließen.
- *Dr. Ralph Pulwey* und *Dr. Josef Biberger*, die für die Entwicklung, Wartung und als Mädchen für alles rund um die Elektronenstrahlolithografie, dem Arbeitspferd am Lehrstuhl, zuständig waren, sondern auch für viele angeregte Diskussionen physikalischer, politischer, philosophischer und anderer Natur zu haben waren.
- *Dr. Jörg Raabe*, der mich praktisch von Anbeginn meines Studiums der Physik an der Universität Regensburg begleitet hat, mir neben den Angelegenheiten in der Fachschaft Physik, vor allem viel half in Dingen der Probenpräparation, bei den TEM-Aufnahmen und nicht zuletzt bei allerlei Computerproblemen.
- *Dr. Konrad Wagner* und meinem Zimmerkollegen *Dr. Markus Lermer*, mit denen ich sowohl viele physikalische als auch gesellige Nach(t)sitzungen einlegte. Gerade ihnen ist es zu verdanken, dass ich mich an die Zeit am Lehrstuhl immer gerne zurück erinnern werde. Vielen, vielen Dank!
- *Dr. Thomas Schlegl*, nicht nur für die uneigennützliche Hilfe bei Druck und Korrektur und anderen Dingen rund um die Physik, sondern vor allem auch als stets geduldiger Freund.

Nicht zu letzt gebührt ganz besonderer Dank

- *meinen Eltern*, die immer an mich glaubten, nie an mir zweifelten, mich in allen ihren Möglichkeiten unterstützten und mir damit erst ermöglichten dieses Studium und diese Arbeit erfolgreich zu beenden. Vielen, vielen herzlichen Dank dafür.
- Meiner *Elfi*, die gerade in der so langen Phase des Schreibens so viel Geduld aufbrachte und meine Launen ertragen musste, die immer für mich da war, Interesse zeigte für meine Arbeit und mich nach allen Kräften unterstützte. Ich danke Dir von ganzem Herzen.